Journal für praktische Chemie

N. F. Band 155, Heft 6—7 19. März 1940

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

241. Mitteilung[1]):

Über Polyester

Von **H. Staudinger** und **H. Schmidt**[2])

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Dezember 1939)

I. Einleitung

Das physikalische Verhalten der makromolekularen Stoffe im festen Zustand wie in Lösung hängt vom chemischen Aufbau, von der Größe und vor allem von der Gestalt[3]) der Makromoleküle ab. Über ihre Gestalt in Lösung erhält man durch Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung[4]) Aufschluß, ferner durch Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge[5]). Genauere Aussagen über die Gestalt der Moleküle lassen sich durch Verbindung von osmotischen Messungen mit Viscositätsuntersuchungen machen, die weiter durch Erforschung der chemischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe ergänzt werden. Danach lassen sich bisher

[1]) 240. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **155**, 115 (1940).

[2]) Diss. H. Schmidt, Freiburg/Br. D. 25. (1938).

[3]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

[4]) R. Signer u. Mitarb., Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 257 (1930): Helv. chim. Acta **14**, 1370 (1931); Z. physik. Chem. Abt. A **165**, 161 (1933).

[5]) The Svedberg u. K. O. Pedersen, „Die Ultrazentrifuge". Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1940.

folgende vier Gruppen von makromolekularen Stoffen unterscheiden:

a) Sphäro-makromolekulare Stoffe: Glykogen und dessen Derivate. Lösungen dieser Stoffe gehorchen dem Einsteinschen Gesetz, die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen ist also unabhängig von der Größe und somit von der Zahl der gelösten Moleküle.

b) Linear-makromolekulare Stoffe mit langgestreckten, unverzweigten Fadenmolekülen: Hierher gehören die niedermolekularen Paraffine und ihre Derivate, ferner die Cellulose und ihre Derivate. Für Lösungen dieser Stoffe gilt das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle[1]), das folgendermaßen formuliert werden kann:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_{äqu} \cdot n \,. \qquad (1)$$

Dabei ist η_{sp} die spezifische Viscosität, c die Konzentration in g/Liter, $K_{äqu}$ eine experimentell zu bestimmende Konstante, die für Paraffine und ihre Derivate in Benzol $0{,}93 \cdot 10^{-4}$ beträgt; n ist die Zahl der kettenbildenden Atome, also die Kettengliederzahl. Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde bei Cellulosederivaten von den niedersten Gliedern bis zu solchen vom Polymerisationsgrad 3000 nachgewiesen.

c) Linear-makromolekulare Stoffe mit langgestreckten, verzweigten Molekülen: Polystyrol[2]) und Stärke[3]). Für polymerhomologe Vertreter dieser Verbindungen, also für Produkte vom gleichen Bauprinzip, gilt auch hier das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle. Aus der Abweichung der $K_{äqu}$-Konstante von der berechneten lassen sich Rückschlüsse auf den Grad der Verzweigungen ziehen.

---

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 434 (1934); H. Staudinger u. Fr. Reinecke, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938).

[2]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 (1935).

[3]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

d) Linear-makromolekulare Stoffe mit Molekülen unbekannten Baus: Hierher gehören die synthetischen Polyvinylderivate, wie die Polyvinylchloride[1]), die Polyvinylacetate, Polyacrylsäureester und Polymethacrylester[2]). Die η_{sp}/c-Werte von polymerhomologen Vertretern dieser Verbindungen nehmen mit steigendem Polymerisationsgrad wie bei linear-makromolekularen Stoffen zu, aber nicht proportional der Kettenlänge, sondern mit zunehmendem Molekulargewicht sind die η_{sp}/c-Werte kleiner als nach Gleichung (1). Das abweichende Viscositätsverhalten der Lösungen dieser Produkte ist bisher noch nicht geklärt; es kann damit zusammenhängen, daß die langgestreckten Moleküle mit steigendem Polymerisationsgrad Verzweigungen aufweisen, die mit zunehmender Länge immer stärker auftreten. Diese Verzweigungen können durch einen anormalen Verlauf der Kettenreaktion in die Makromoleküle eingelagert werden; solche Verzweigungen ließen sich aber mit Sicherheit bisher nicht nachweisen. Darum besteht auch die Möglichkeit, daß das anormale Viscositätsverhalten dieser Stoffe mit einer Krümmung der Fadenmoleküle in Lösung zusammenhängt, die mit zunehmender Länge derselben immer stärker wird. Die Fadenmoleküle der Gruppe b) unterscheiden sich in diesem Fall von denen der Gruppe d) dadurch, daß die ersteren relativ starr, die zweiten schmiegsamer werden, je länger sie werden.

Es ist interessant, daß „ideale" Vertreter der Gruppe a) und b) bisher durch Synthese nicht zugänglich sind; sphäromakromolekulare Stoffe[3]) und linear-makromolekulare Stoffe sind nur als Naturprodukte bekannt. Die Synthese lieferte bisher nur Produkte der Gruppe c) und d).

---

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

[2]) Diss. H. Warth, Freiburg/Br. 1938; Röhrs, Staudinger, Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik u. Technik d. makromol. Stoffe, S. 14. Verlag Lehmann, München 1939.

[3]) Die Phenoplaste haben zwar nach Viscositätsmessungen annähernd kugelförmige Moleküle; vgl. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934. Die löslichen Produkte sind aber so niedermolekular, daß sie noch nicht die charakteristischen Eigenschaften von Molekülkolloiden besitzen.

Wir versuchten deshalb, nicht durch Polymerisationsprozesse, sondern durch Polykondensationsprozesse höhermolekulare Vertreter von linear-makromolekularen Stoffen herzustellen, deren Fadenmoleküle unverzweigt sind und untersuchten deshalb die Polykondensationsprodukte aus Dicarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen, die von Carothers als Polyester bezeichnet wurden[1]).

II. Herstellung und Eigenschaften der Polyester

Bei der Polykondensation von zweiwertigen Alkoholen mit zweibasischen Säuren sollten sich normale, unverzweigte Fadenmoleküle bilden, da die hochpolymeren Produkte durch einache Esterifizierung entstehen; bei niedermolekularen Produkten verläuft diese Esterbildung glatt und ohne Nebenreaktionen. Die Bildung der Polyester durch Polykondensation unterscheidet sich dadurch grundlegend von der Polymerisation; bei letzterer entstehen infolge der Kettenreaktionen aktive Stellen am Ende des Moleküls, die zu Umlagerungen und so zu anormalen Reaktionen bei der Polymerisation Anlaß geben können[2]). Nach Röntgenuntersuchungen von Fuller und Erickson[3]) sind die Polyester gut krystallisiert und bestehen aus Kettenmolekülen, ähnlich wie die Paraffine und die Polyoxymethylene. Allerdings eignen sich die Polykondensationsprozesse nicht zur Herstellung von sehr hochmolekularen Produkten; denn zum Unterschied von der Polymerisation hört das Kettenwachstum schon bei Produkten vom Molekulargewicht 5—10000 auf, da sich ein Gleichgewicht zwischen gebildetem Polyester und dem ab-

---

[1]) W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2560 (1929); W. H. Carothers u. F. J. v. Natta, J. Amer. chem. Soc. **52**, 314 (1930); W. H. Carothers u. G. L. Dorough, J. Amer. chem. Soc. **52**, 711 (1930); W. H. Carothers, J. A. Arvine u. G. L. Dorough, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3292 (1930); W. H. Carothers, Chem. Reviews **8**, 353 (1931).

[2]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. angew. Chem. **50**, 767 (1937).

[3]) C. S. Fuller u. C. L. Erickson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 344 (1937); C. S. Fuller u. C. F. Frosch, J. physic. Chem. **43**, 323 (1939); C. S. Fuller u. C. F. Frosch, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2575 (1939).

gespaltenen Wasser einstellt[1]); bei hochmolekularen Produkten genügen schon sehr geringe Wassermengen, um eine Esterspaltung hervorzurufen. Bei der Polymerisation können dagegen leicht Produkte vom Molekulargewicht von einigen hunderttausend gewonnen werden. Lediglich bei extremen Versuchsbedingungen durch hohes Erhitzen im absoluten Vakuum oder durch Durchleiten von sehr gut getrocknetem Stickstoff erhält man Superpolyester, die ein Molekulargewicht von 10—30000 haben. Zum Unterschied von den einfachen Polyestern zeigen diese das physikalische Verhalten der makromolekularen Stoffe und lassen sich z. B. zu Fasern verspinnen[2]). Ganz besonders wertvolle Eigenschaften haben die Polyamide, die zu der Nylon-Faser verarbeitet werden[3]).

Polymerhomologe Vertreter dieser Polyester kann man dadurch erhalten, daß man die Kondensation bei verschiedener Temperatur durchführt, und zwar werden um so höhermolekulare Produkte erhalten, je höher man die Kondensationstemperatur steigert. Weiter kann man einen Polyester, der aus einem Gemisch von Polymerhomologen besteht, durch fraktioniertes Lösen oder Fällen in einzelne Fraktionen zerlegen.

Das Durchschnittsmolekulargewicht dieser Polyester wurde von Carothers nach der kryoskopischen bzw. ebullioskopischen Methode festgestellt. Außerdem läßt es sich durch Bestimmung der Anzahl der charakteristischen Endgruppen ermitteln. Als solche können Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppen auftreten Carothers benutzte bei der Darstellung der Polyester einen 5 %-igen Überschuß von Alkohol in der Erwartung, daß dann die gebildeten Produkte nur alkoholische Hydroxylgruppen am Ende ihrer Fadenmoleküle enthielten. Er bestimmte die Menge derselben durch Verestern mit p-Brombenzoesäureanhydrid. Diese Methode führte nach unseren Versuchen zu keinem Erfolg; wir konnten weiter nachweisen, daß trotz des Überschusses von Alkohol der Polyester nicht einheitlich

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **182**, 127 (1938).

[2]) W. H. Carothers u. J. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1579 (1932).

[3]) Vgl. Engl. Pat. 461236, 461237, 474999 und 487734; Silk J. Rayon W. for Nov. 1938, 15, Nr. 174, 18; Rayon Textld. Monthly Jan. 1939, 20, 53.

gebaut ist, sondern verschiedenartige Endgruppen besitzt. Von Kraemer und v. Natta[1]) wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode und mittels der Ultrazentrifuge in Verbindung mit Endgruppenbestimmungen und Viscositätsmessungen an Polyoxydekansäuren ausgeführt; die genannten Autoren kamen dabei zu dem Schluß, daß das Viscositätsgesetz für diese Produkte nicht gültig sei. Tatsächlich ist diese Schlußfolgerung nicht berechtigt, da die Autoren nicht beachteten, daß die niedermolekularen Säuren in Lösung nicht monomolekular, sondern bimolekular gelöst sind[2]).

Die Untersuchung vieler Polyester ist durch ihre geringe Löslichkeit erschwert. Über die Löslichkeit der verschiedenen Polyester gibt folgende Tab. 1 Aufschluß.

Tabelle 1

Löslichkeit von verschiedenen Polyestern in verschiedenen Lösungsmitteln

Polyester dargestellt aus	Löslichkeit in		
	$CHCl_3$	C_6H_6	CCl_4
Glykol und Bernsteinsäure $HO-(CH_2)_2-OH + HOOC-(CH_2)_2-COOH$	schwer löslich	sehr schwer l.	sehr schwer l.
Glykol und Adipinsäure $HO-(CH_2)_2-OH + HOOC-(CH_2)_4-COOH$	schwer löslich	schwer löslich	sehr schwer l.
Glykol und Sebazinsäure $HO-(CH_2)_2-OH + HOOC-(CH_2)_8-COOH$	löslich	löslich	schwer löslich
1,3-Butylenglykol und Sebazinsäure $HOCH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH + HOOC(CH_2)_8-COOH$	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Hexandiol und Sebazinsäure $HO(CH_2)_6OH + HOOC(CH_2)_8COOH$	löslich	löslich	löslich
Hexandiol und Thapsiasäure $HO(CH_2)_6OH + HOOC(CH_2)_{14}COOH$	schwer löslich	sehr schwer l.	sehr schwer l.

Um die Löslichkeit zu erhöhen, versuchten wir seitenständige Methylgruppen einzufügen und kondensierten z. B. das

[1]) E. O. Kraemer u. F. J. v. Natta, J. physic. Chem. 36, 3186 (1932).

[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1242 (1934); Diss. O. Nuss, Freiburg/Br. 1939.

1,3-Butylenglykol mit Sebazinsäure. Während die Polyester ohne Seitenketten schwer lösliche weiße Pulver darstellen, die zwischen 70—100° schmelzen, ist das Butylenglykolderivat eine hochviscose Masse, die sich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Äther, spielend löst. Diese starke Erhöhung der Löslichkeit durch seitenständige Methylgruppen findet man auch bei Paraffinen. Während höhermolekulare Paraffine mit 1000 Kohlenstoffatomen in der Kette in organischen Lösungsmitteln in der Kälte praktisch unlöslich sind, lösen sich Hydrokautschuke mit 5000—10000 Kettengliedern noch leicht in organischen Lösungsmitteln auf[1]). Bei den unangenehmen physikalischen Eigenschaften dieser methylsubstituierten Polyester haben wir deshalb auf ihre weitere Untersuchung verzichtet und nur normale Polyester ohne seitenständige Methylgruppen untersucht.

Tabelle 2

Einfluß der seitenständigen Methylgruppe auf die physikalischen Eigenschaften von Fadenmolekülen

Fest, hoher Schmelzpunkt, schwer löslich	Hochviscose Masse, leicht löslich
Polyester $H\left[O-(CH_2)_x-O\,\ddot{C}-(CH_2)_n-\ddot{C}\right]_x OH$ $\ddot{O}\qquad\ddot{O}$	Polyester $H\left[O-CH_2CH-CH_2-O\ddot{C}-(CH_2)_n-\ddot{C}\right]_x OH$ $CH_3\qquad\ddot{O}\qquad\ddot{O}$
Paraffin $CH_3-(CH_2)_x-CH_3$	Hydrokautschuk $\left[H_2C-CH-CH_2-CH_2\right]_x$ CH_3

III. Polyester mit unverzweigten Ketten

1. Polyester aus Hexandiol und Sebazinsäure

Es wurden zwei Polyester, Produkt 1 und 2, durch Zusammenschmelzen von Hexandiol und Sebazinsäure bei 200 bzw. 220° hergestellt und dabei das abgespaltene Wasser im Hochvakuum entfernt. Bei beiden Produkten wurde nach der

[1]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 (1932).

Carothers'schen Vorschrift der Alkohol in 5% Überschuß angewandt, um ein Produkt zu erhalten, dessen Moleküle als Endgruppen nur alkoholische Hydroxylgruppen besitzen. Nach der folgenden Analyse (vgl. Tab. 3) ist dies aber nicht der Fall, sondern die Polyester enthalten alkoholische und saure Hydroxylgruppen. Die Polyester wurden durch wiederholtes Umfällen, durch Lösen in Benzol und Ausfällen in Petroläther, gereinigt. Die Moleküle der Polyester können entweder nur Carboxylgruppen oder nur alkoholische Hydroxylgruppen als Endgruppen tragen, oder eine Carboxylgruppe und eine Alkoholgruppe entsprechend folgenden allgemeinen Formeln:

1. $\underline{HOOC}\text{-}(CH_2)_8\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}\left[(CH_2)_6\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_8\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\underline{C}}\text{-}O\right]_x H$

2. $\underline{HO}\left[(CH_2)_6\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_8\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\right]_x\text{-}(CH_2)_6\text{-}\underline{OH}$

3. $\underline{HO}\left[(CH_2)_6\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_8\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\underline{C}}\text{-}O\right]_x H$

Nach der Analyse bestehen die Polyester aus einem untrennbaren Gemisch dieser drei Stoffe, die ihrerseits wieder als Gemische von polymerhomologen Vertretern vorliegen; ein Polyester besteht also nicht nur aus einem Gemisch von Fadenmolekülen verschiedener Länge, sondern verschiedenen Baues.

Das Durchschnittsmolekulargewicht der Polyester 1 und 2 wurde kryoskopisch in β-Methylnaphthalin bestimmt und außerdem durch Viscositätsmessungen in Benzollösung ermittelt. Nach beiden Methoden wurde ungefähr das gleiche Ergebnis erhalten; aus dem Mittel desselben wurde der Gehalt an endständigen Hydroxylgruppen berechnet (vgl. Spalte 5 der Tab. 3).

Der Gehalt an sauren Hydroxylgruppen kann durch direkte Titration bestimmt werden; weiter lassen sich die Carboxylgruppen zum Unterschied von den alkoholischen Hydroxylgruppen leicht mit Diazomethan verestern. Der Methoxylgehalt der so gewonnenen Methylester wurde nach Zeisel ermittelt (vgl. Produkt 1 M und 2 M der Tab. 3). Zur Ermittlung der Menge der alkoholischen Hydroxylgruppen wurden die methy-

lierten Polyester mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert; es wurde also dasselbe Acetylierungsverfahren angewandt, das bei Polysacchariden zu polymeranalogen Derivaten führte[1]). Der Gehalt an Acetylgruppen der Produkte 1 MA und 2 MA wurde nach Verseifen durch Überdestillieren und Titration der Essigsäure bestimmt (vgl. Spalte 7 der Tab. 3). Aus der Summe der sauren und der alkoholischen Hydroxylgruppen der Spalten 6b und 7 (vgl. Spalte 8) wurde dann das Durchschnittsmolekulargewicht der Produkte berechnet (vgl. Spalte 9). Nach Tab. 3 besitzen die nach dieser Endgruppenmethode ermittelten Molekulargewichte die gleiche Größe wie die nach der kryoskopischen Methode bestimmten.

Tabelle 3

Durchschnittsmolekulargewichte (DM) von Polyestern aus Sebazinsäure und Hexandiol: viscosimetrisch, kryoskopisch und nach der Endgruppenmethode

	1	2	3	4	5	6		7	8	9
Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch in Benzol	DM kryoskopisch	Mittel aus Spalte 1 u. 2	Kettengliederzahl n aus Spalte 3	%-Gehalt an OH-Gruppen aus Sp. 3	% saure OH-Gruppen, gefunden durch		% d. alkoholischen OH-Gruppen, gef. durch % $COCH_3$	Summe der % OH-Gruppen aus Spalte 6b u. 7	DM berechnet aus Spalte 8
						Titration	% OCH_3			
1	2250	1950	2100	133	1,62	0,72	—	—	—	—
1 M	2250	2220	2230	141	1,53	—	0,53	—	—	—
1 MA	2400	2480	2450	155	1,39	—	0,49	0,79	1,28	2650
2	5250	5900	5600	355	0,61	—	—	—	—	—
2 M	5200	4250	4700	300	0,72	—	0,06	—	—	—
2 MA	5280	5600	5500	349	0,62	—	0,06	0,56	0,62	5500

Voraussetzung für diese Beweisführung ist, daß beim Methylieren und Acetylieren der freien Polyester polymeranaloge oder besser gesagt kettenanaloge Derivate[2]) entstehen

[1]) H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1611 (1935); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[2]) Vgl. W. Kern in Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Akad. Verl. Ges., Leipzig 1939, S. 35 u. 37.

Wie die obige Tab. 3 zeigt, ist dies innerhalb der Versuchsfehler, mit denen man beim Arbeiten mit solchen polymolekularen Gemischen zu rechnen hat[1]), der Fall. Führt man dagegen die freien Polyester durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Pyridin zuerst in die Acetylderivate über, um diese dann erst später zu methylieren, so erhält man keine kettenanalogen Produkte; denn beim Behandeln der freien Polyester mit dem Acetylierungsgemisch tritt in geringem Maße eine weitere Kondensation ein[2]), und die so erhaltenen Acetylderivate sind nicht kettenanalog, sondern sie haben nach Viscositätsmessungen ein etwas höheres Durchschnittsmolekulargewicht als die Ausgangsprodukte. Die acetylierten Produkte lassen sich mit Diazomethan wieder in kettenanaloge Methylester überführen (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Erhöhung des Durchschnittsmolekulargewichts beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid-Pyridin

Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch nicht acetyliert	DM viscosimetrisch acetyliert	DM viscosimetrisch acetyliert und methyliert
1,1 A u. 1 AM	2250	3000	3050
12,12 A u. 12 AM	5500	6040	5950
15, 15 A und 15 AM	2400	2900	2840

2. Polyester aus Hexandiol und Sebazinsäuredimethylester

Um sekundäre Reaktionen zwischen alkoholischen und sauren Hydroxylgruppen zu vermeiden, wurden Polyester aus Sebazinsäuredimethylester und Hexandiol hergestellt. Die Kondensation wurde durch Zusatz einer geringen Menge von Natriumäthylat eingeleitet und dieselbe durch Erhitzen auf etwa 200° im absoluten Vakuum zu Ende geführt. Nach dem

[1]) Bei diesen können beim Umfällen und Reinigen der Produkte Fraktionierungen eintreten.

[2]) Eine solche ist schon von W. H. Lycan u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 51, 3450 (1929) beobachtet worden.

Abkühlen wurde das Alkali mit verd. Essigsäure entfernt und der entstandene Polyester durch fraktioniertes Ausfällen aus Benzol mit Petroläther in drei Fraktionen zerlegt. Bei diesen Polyestern kommen als Endgruppen Carboxymethylgruppen und alkoholische Hydroxylgruppen in Betracht. Die Menge der ersteren läßt sich nach der Zeiselschen Methode bestimmen, die der letzteren wurde nach dem Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin aus dem Acetylgehalt ermittelt. Bei der Acetylierung der Methylester tritt, wie schon oben angeführt, keine weitere Kondensation ein; die Acetylprodukte sind kettenanalog zu den unacetylierten Produkten.

Von allen sechs Produkten, und zwar den methylierten 3 M, 4 M, 5 M und den nachträglich acetylierten (3 MA, 4 MA und 5 MA) wurden die Molekulargewichte kryoskopisch und viscosimetrisch ermittelt. Nach Tab. 5 stimmen die so bestimmten Molekulargewichte mit den nach der Endgruppenmethode errechneten überein; danach liegen auch hier normale Polyester vor.

Tabelle 5

Durchschnittsmolekulargewichte von Polyestern aus Sebazinsäuredimethylester und Hexandiol viscosimetrisch, kryoskopisch und nach der Endgruppenmethode

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr. des Produktes	DM vicosimetrisch in Benzol	DM kryoskopisch	Mittel aus Spalte 1 u. 2	Kettengliederzahl n aus Spalte 3	%-Gehalt an OH-Gruppen aus Spalte 3	% saure OH-Gruppen, gefunden durch % OCH_3	% d. alkoholischen OH-Gruppen, gef. durch % $COCH_3$	Summe der % OH-Gruppen aus Spalte 6 u. 7	DM berechnet aus Spalte 8
3 M	4260	4380	4320	274	0,79	0,47	—	—	—
3 MA	4180	4740	4460	283	0,76	0,52	0,24	0,76	4460
4 M	3270	3490	3380	214	1,02	0,64	—	—	—
4 MA	3260	3330	3300	209	1,03	0,68	0,45	1,13	3010
5 M	1680	1540	1600	101	2,12	1,11	—	—	—
5 MA	1620	1500	1600	101	2,12	1,12	1,10	2,26	1500

IV. Polyester mit verzweigten Ketten

1. Superpolyester aus Hexandiol und Sebazinsäure

Während die gewöhnlichen Polyester, die man durch Kondensation von Säuren mit Alkohol bis 200° erhält, ein Molekulargewicht von einigen tausend besitzen, kann man bei höherer Temperatur Superpolyester mit einem Molekulargewicht über 10000 erhalten. Zur Herstellung eines solchen wurde ein Polyester aus Sebazinsäure und Hexandiol 10 Tage lang im absoluten Vakuum auf 250° erhitzt. In einer auf — 80° gekühlten Vorlage sammelte sich ein flüssiger Kohlenwasserstoff an, und zwar bildete sich etwa 1 g aus 15 g Polyester. Der Superpolyester stellt eine dunkle, feste Masse dar, die durch Lösen in Benzol und stufenweises Ausfällen mit Petroläther in vier Fraktionen zerlegt wurde. Die Durchschnittsmolekulargewichte derselben wurden durch Viscositätsmessungen ermittelt. Das Molekulargewicht der schwerstlöslichen Fraktion (Produkt 6) ist so hoch, daß es nach der osmotischen Methode bestimmt werden konnte. Nach der Tabelle 6 ist das so ermittelte Molekulargewicht weit größer als das nach der

Tabelle 6

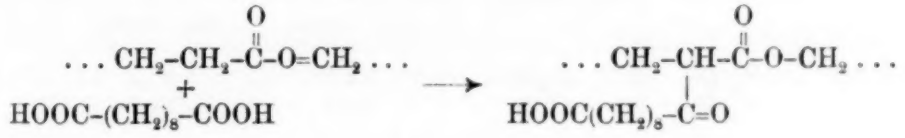
Durchschnittsmolekulargewichte von Superpolyestern aus Sebazinsäure und Hexandiol viscosimetrisch, kryoskopisch bzw. osmotisch und nach der Endgruppenmethode

	1	2	3	4		5	6	7
Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch in Benzol	DM kryoskopisch (K) bzw. osmotisch (O)	%-Gehalt der OH-Gruppen aus Spalte 1	% saure OH-Gruppen gefunden, durch		% d. alkoholischen OH-Gruppen, gef. durch % $COCH_3$	Summe aus Spalte 4b u. 5	DM berechnet aus Spalte 6
				Titration	% OCH_3			
6	11900	(O) 20700	0,29	—	—	—	—	—
6 M	13500	—	0,25	—	0,335	—	—	—
6 MA	14400	—	0,24	—	0,31	0,39	0,70	4850
7	8600	(K) 14900	0,40	0,325	—	—	—	—
8	5700	(K) 8760	0,60	0,33	—	—	—	—
8 M	5860	—	0,58	—	0,325	—	—	—
8 MA	5730	—	0,59	—	0,32	0,38	0,70	4800
9	3690	—	0,92	0,40	—	—	—	—

viscosimetrischen Methode erhaltene; das gleiche ist bei Prod. 7 und 8 der Fall. Bei einer Reihe dieser Produkte, und zwar bei 7, 8 und 9 wurde der Gehalt an Carboxylgruppen durch Titration ermittelt[1]). Nach der Spalte 4a der Tab. 6 nimmt dasselbe mit abnehmendem Molekulargewicht nur wenig zu. Produkte 6 und 8 wurden mit Diazomethan methyliert. Das Methylierungsprodukt 6 M ist nicht völlig der unmethylierten Säure 6 kettenanalog. Der Methoxylgehalt der Produkte 6 M und 8 M ist ungefähr gleich groß, der daraus berechnete Gehalt an sauren Hydroxylgruppen entspricht dem, den die Titration liefert (vgl. Spalte 4b); derselbe ist bei beiden Produkten annähernd gleich, obwohl sich die viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichte dieser Produkte stark unterscheiden.

Diese Methylester wurden mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin acetyliert und von den Produkten 6 MA und 8 MA außer dem Methoxylgehalt auch der Acetylgehalt ermittelt, und so der Gehalt an alkoholischen Hydroxylgruppen berechnet. Das aus der Summe der sauren und alkoholischen Hydroxylgruppen bestimmte Molekulargewicht nach der Endgruppenmethode ist weit geringer als das nach der viscosimetrischen oder kryoskopischen Methode ermittelte. Die drei verschiedenen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung führen demnach hier nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Danach sind die Moleküle der Superpolyester nicht die einfachen Fadenmoleküle, sondern sie sind komplizierter gebaut und weisen Verzweigungen bis jetzt unbekannter Natur auf. Als Nebenreaktion, die zur Verzweigung führt, kann z. B. eine Kondensation der Carboxylgruppe der Sebazinsäure mit einer reaktionsfähigen CH_2-Gruppe in Betracht kommen.



Dadurch entsteht eine Seitenkette, die weiter kondensieren kann, so daß sich auf diese Weise verzweigte Moleküle

[1]) Der Carboxylgehalt des höchstmolekularen Produktes ließ sich nicht durch Titration bestimmen, da wegen der dunklen Färbung desselben der Farbumschlag des Indicators sich nicht beobachten ließ.

ausbilden können. Das wirkliche Molekulargewicht eines solchen Produktes wird nach der osmotischen oder kryoskopischen Methode ermittelt; aus Viscositätsmessungen kann man nur einen Einblick in die Länge der Moleküle erhalten, also nur die Zahl der die Hauptkette bildenden Atome, nicht aber das Molekulargewicht errechnen. Die Zahl der endständigen Hydroxylgruppen gibt endlich einen Einblick in die Größe der Verzweigungen. Bei Produkt 6 ist die Zahl der Endgruppen 4,3 mal so groß als sie bei einem normalen unverzweigten Fadenmolekül vom Molekulargewicht 20700 sein sollte. Da die viscosimetrisch bestimmte Kettenlänge nur dem halben wirklichen Molekulargewicht entspricht, so müssen durch diese sekundären Reaktionen kürzere und längere Seitenketten in das Fadenmolekül hereinsubstituiert sein. Durch genaue Untersuchung der verschiedenen Faktoren läßt sich so ein Einblick in die Konstitution eines komplizierten Moleküls gewinnen.

Daß bei der Kondensation von Sebazinsäure und Hexandiol bei hoher Temperatur Nebenreaktionen stattfinden, geht auch aus der Bildung des flüssigen Kohlenwasserstoffes hervor. Dieser siedet bei etwa 110—115°, der Siedepunkt des Octans liegt bei 125°, der des Octens bei 123°. Nach der Analyse liegt ein Octen vor, doch konnten Doppelbindungen nicht sicher nachgewiesen werden. Möglicherweise ist das Produkt unreines Octan, das durch Kohlendioxydabspaltung aus Sebazinsäure entstanden ist.

Tabelle 7

Analyse des Kohlenwasserstoffes, entstanden bei der Darstellung der Produkte 6—9

	Gefunden	Berechnet für Octan	Berechnet für Octen
% C	85,08	84,2	85,7
% H	14,32	15,8	14,3

2. Dreidimensionale Makromoleküle aus Sebazinsäuredimethylester und Hexandiol

Da die Superpolyester aus Sebazinsäure und Hexandiol verzweigte Moleküle haben, kondensierten wir Sebazinsäuredimethylester mit Hexandiol bei höherer Temperatur in der

Hoffnung, auf diesem Wege hochpolymere Kondensationsprodukte mit unverzweigten Molekülen zu erhalten. Dazu ließen wir in ein auf 150° erhitztes Gemisch von Sebazinsäuredimethylester und Hexandiol Natriumäthylat in der Hitze zutropfen, wobei die Kondensation unter Alkoholabspaltung eintrat. Dabei erstarrte nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt trotz der hohen Temperatur zu einer festen Masse; dieselbe war größtenteils in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Chloroform und Benzol, den guten Lösungsmitteln für die Polyester, quoll sie stark auf, ohne ihre Form dabei zu verändern. Das Kondensationsprodukt besitzt danach einen ähnlichen Bau wie z. B. das unlösliche, begrenzt quellbare Polystyrol[1]) oder der unlösliche, begrenzt quellbare Kautschuk[2]). Das Produkt ist also aus langen Fadenmolekülen aufgebaut, die entsprechend folgender schematischer Darstellung durch

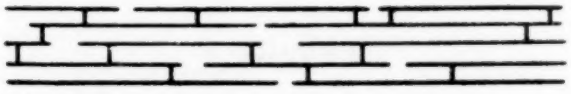


Abb. 1. Schema einer Vernetzung von Fadenmolekülen

einzelne wenige Querbrücken zu einem großen dreidimensionalen Makromolekül verbunden sind.

Wir hofften, die Art dieser Querverbindungen durch Verseifen der Polyester kennenzulernen. Es wurde deshalb das Produkt durch längeres Extrahieren mit Benzol von etwa 4% löslichen Bestandteilen befreit. Danach wurde der unlösliche Anteil durch Kochen mit einem Überschuß Natriumäthylat verseift und darauf in saure und neutrale Produkte zerlegt. Als Säure wurde nur Sebazinsäure erhalten, als Alkohol nur Hexandiol. Höhermolekulare Nebenprodukte, die Rückschlüsse auf die Art der Verzweigungen hätten geben können, wurden nicht gefunden.

---

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

[2]) H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 242.

Bei dem Extrahieren mit Benzol wurden, wie gesagt, aus dem unlöslichen Produkt 4% lösliche Anteile herausgelöst[1]). Wir erwarteten, daß gerade diese Produkte aus besonders stark verzweigten Molekülen bestehen sollten. Wir zerlegten diese löslichen Anteile durch Fraktionieren in eine Reihe Fraktionen und bestimmten bei zwei derselben, die in größerer Menge anfielen, das Molekulargewicht nach der viscosimetrischen Methode und durch Bestimmung der Endgruppen. Beim höchstmolekularen Produkt wurde das Molekulargewicht auch osmotisch ermittelt. Da die Molekulargewichte nach den verschiedenen Methoden sich stark voneinander unterscheiden, ist das Produkt verzweigt, aber die Verzweigungen sind nicht etwa auffallend stark, wie wir anfangs angenommen hatten. Das relativ niedermolekulare Produkt besteht aus unverzweigten Fadenmolekülen, da das nach der Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem viscosimetrischen übereinstimmt.

Tabelle 8

Durchschnittsmolekulargewicht von Polyestern aus Sebazinsäuredimethylester und Hexandiol, viscosimetrisch, osmotisch und nach der Endgruppenmethode

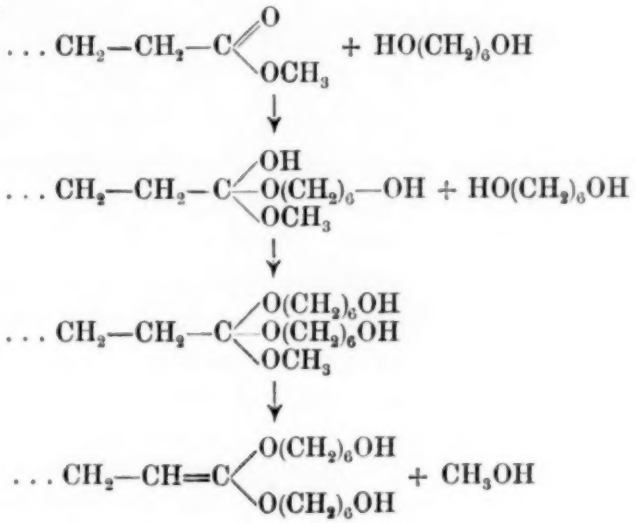
	1	2	3	4	5	6	
Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch in Benzol	DM osmotisch	% - Gehalt an OH-Gruppen aus Spalte 1	% saure OH-Gruppen, gefunden durch % OCH_3	% alkoholische OH-Gruppen, gefunden durch % $COCH_3$	Summe aus Spalte 4 u. 5	DM berechnet aus Spalte 6
10 M	10000	16100	0,34	—	—	—	—
10 MA	12200	—	0,28	0,032	0,575	0,61	5600
11 M	4720*)	—	0,72	—	—	—	—
11 MA	5000	—	0,68	0,033	0,66	0,69	4900

*) Zur kryoskopischen Bestimmung war das vorhandene Material nicht ausreichend.

Diese beiden Polyester haben nach der Analyse einen merkwürdig geringen Gehalt an Methoxylgruppen, enthalten also

[1]) Solche löslichen Anteile sind in der Regel auch in dem unlöslichen Polystyrol und dem unlöslichen Kautschuk enthalten.

als Endgruppen praktisch nur alkoholische Hydroxylgruppen. Bei der Kondensation von Ester mit Alkohol besteht die Möglichkeit der Bildung von Anlagerungsprodukten, die durch Alkoholabspaltung in Ketenacetale übergehen können[1]). Auf diese Weise kommen Verzweigungen derart zustande, daß am Ende der Moleküle nur alkoholische Hydroxylgruppen vorhanden sind.



3. Verzweigte Polyester aus Sebazinsäuredichlorid und Hexandiol

Um möglichst hochmolekulare unverzweigte Polyester zu erhalten, kondensierten wir Sebazinsäuredichlorid mit Hexandiol. Da der flüchtige Chlorwasserstoff leichter als Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen ist, so sollte hier die Kondensation bis zu sehr hochmolekularen Produkten weitergehen[2]). Tatsächlich ist dies auch der Fall, aber die Moleküle dieser Produkte sind wieder verzweigt. Erhitzt man Sebazinsäuredichlorid mit Hexandiol auf 180°, so erhält man ein Produkt vom Durchschnittsmolekulargewicht ungefähr 5000, das durch Umfällen aus Benzol und Petroläther gereinigt wurde. Wir nahmen an, daß bei der Reaktionsfähigkeit der Säurechlorid-

[1]) Reitter u. Weindel, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3358 (1907); H. Scheibler u. H. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 789 (1922); H. Staudinger u. G. Rathsam, Helv. chim. Acta **5**, 645 (1922).

[2]) Bei der Kondensation in siedendem Toluol entstehen nur relativ niedermolekulare Produkte vom Durchschnittsmolekulargewicht 2000, die nicht weiter untersucht wurden.

gruppen ein solches Produkt nur alkoholische Hydroxylgruppen als Endgruppen enthalten würde, da das Reaktionsprodukt chlorfrei war. Merkwürdigerweise waren neben alkoholischen Hydroxylgruppen auch saure Hydroxylgruppen und zwar in ziemlich beträchtlicher Menge, vorhanden. Dies ist wieder ein Zeichen dafür, daß Nebenreaktionen unbekannter Art erfolgt sind.

Daß die Reaktionsprodukte keinen normalen Aufbau besitzen, ersieht man daraus, daß beim Methylieren mit Diazomethan keine kettenanalogen Derivate entstehen. Der Methylester 12 M hat ein geringeres Durchschnittsmolekulargewicht als das Ausgangsprodukt 12. Dieser Methylester 12 M läßt sich zu einem kettenanalogen Derivat 12 M A acetylieren. Sein nach der Endgruppenmethode errechnetes Durchschnittsmolekulargewicht ist niedriger als das nach der viscosimetrischen oder kryoskopischen Methode ermittelte. Folglich liegen hier verzweigte Moleküle vor (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9

Durchschnittsmolekulargewichte (DM) von Polyestern aus Sebazinsäuredichlorid und Hexandiol, viscosimetrisch, kryoskopisch und nach der Endgruppenmethode

	1	2	3	4	5	6		7	8	9
Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch in Benzol	DM kryoskopisch	Mittel aus Spalte 1 und 2	Kettengliederzahl n aus Spalte 1	%-Gehalt an OH-Gruppen aus Sp. 1	% saure OH-Gruppen, gefunden durch		% d. alkoholischen OH-Gruppen, gef. durch % $COCH_3$	Summe der % OH-Gruppen aus Spalte 6 b u. 7	DM berechnet aus Spalte 8
						Titration	% OCH_3			
12	5500	—	—	350	0,62	0,61	—	—	—	—
12 M	4250	—	—	270	0,80	—	0,55	—	—	—
12 MA	4360	4610	4480	285	0,76	—	0,53	0,38	0,91	3700

Um über die Art der Verzweigung, die bei der Einwirkung von Sebazinsäuredichlorid auf Hexandiol eintritt, Aufschluß zu erhalten, ließen wir beide Komponenten bei 200° aufeinander einwirken in der Hoffnung, hier höhermolekulare, stärker verzweigte Produkte zu gewinnen. Dies ist auch der Fall. Das

Reaktionsprodukt wurde durch Fraktionieren in sechs Fraktionen zerlegt und zwei derselben genauer untersucht; ihr Molekulargewicht wurde nach der viscosimetrischen und nach der osmotischen resp. kryoskopischen Methode ermittelt. Die Reaktionsprodukte waren chlorfrei und enthielten saure und alkoholische Hydroxylgruppen. Das aus den Endgruppenbestimmungen errechnete Molekulargewicht des Produktes 13 ist weit geringer als das nach der osmotischen Methode ermittelte, ein Beweis wieder für die aufgetretenen Nebenreaktionen, die zu Verzweigungen im Molekül führen. Bei dem niedermolekularen Produkt 14 ist der Unterschied zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichten nicht so erheblich wie bei dem hochmolekularen Produkt; jenes enthält also wenig verzweigte Fadenmoleküle (vgl. Tab. 10).

Tabelle 10

Durchschnittsmolekulargewichte (DM) von Superpolyestern aus Sebazinsäuredichlorid und Hexandiol viscosimetrisch, osmotisch bzw. kryoskopisch und nach der Endgruppenmethode

	1	2	3	4		5	6	7
Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch in Benzol	DM osmotisch bzw. kryoskopisch	% Gehalt an OH-Gruppen aus Spalte 1	% saure OH-Gruppen gefunden durch		% alkoholische OH-Gruppen, gefunden durch % $COCH_3$	Summe aus Spalte 4b u. 5	DM berechnet aus Spalte 6
				Titration	% OCH_3			
13	10900	(O) 15400	0,31	0,51	—	—	—	—
13 M	8500	—	0,40	—	0,555	—	—	—
13 MA	8000	—	0,425	—	—	0,41	0,965	3500
14	4690	(K) 5140	0,725	0,685	—	—	—	—
14 M	4650	—	0,730	—	0,625	—	—	—
14 MA	4550	—	0,75	—	—	0,42	1,05	3300

Die Polyester aus Sebazinsäuredichlorid und Hexandiol enthalten leicht spaltbare Gruppen. Als solche kommen Anhydridbindungen in Betracht, die sich durch Umsetzung von Säurechloridgruppen mit Carboxylgruppen bilden können. Man beobachtet bei dieser Gruppe von Polyestern, daß sie bei einjährigem Stehen „altern“. Die η_{sp}/c-Werte haben nach dieser

Zeit wesentlich abgenommen, wie aus der Zusammenstellung der Tab. 11 hervorgeht. Berechnet man aus den η_{sp}/c-Werten die Molekulargewichte, so wird die Veränderung dieser Produkte besonders deutlich.

Man erkennt aus der Tab. 11, daß die hochmolekularen Produkte sich viel stärker als die niedermolekularen zersetzen. Die vorher beschriebenen Polyester und Superpolyester aus Säure und Hexandiol sowie auch Säureester und Hexandiol verändern sich dagegen nach einjährigem Stehen nicht. Ebenso

Tabelle 11

Änderung der η_{sp}/c-Werte und der Durchschnittsmolekulargewichte von Fraktionen eines Superpolyesters aus Sebazinsäuredichlorid und Hexandiol während eines Jahres

Fraktion	η_{sp}/c ursprünglich	DM ursprünglich	η_{sp}/c nach 1 Jahr	DM nach 1 Jahr
B	0,0553	9400	0,0285	4850
C	0,0484	8230	0,0288	4900
D	0,0394	6690	0,0268	4550
E	0,0324	5500	0,0262	4450
F	0,0276	4690	0,0253	4300
Die η_{sp}/c-Werte und die Durchschnittsmolekulargewichte der methylierten Produkte bleiben dagegen konstant				
A M	0,0500	8500	0,0485	8250
F M	0,0275	4650	0,0259	4400

erleiden die Methylester der Kondensationsprodukte aus Säurechlorid und Hexandiol beim Stehen keine Veränderung. Man kann also annehmen, daß die Spaltung der reaktionsfähigen Säureanhydridgruppen durch Carboxylgruppen im Molekül katalytisch begünstigt wird.

V. Polyester aus Glykol und Sebazinsäure

Wir stellten einige Polyester aus Glykol und Sebazinsäure her; bei Glykolestern wurde früher durch viscosimetrische Messungen nachgewiesen[1]), daß sie in Lösung verkürzte Ketten

[1]) H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 727 (1935).

enthalten; dies kann auf eine mäanderförmige Anordnung der Atome zurückgeführt werden. Derartig geformte Ketten wurden auch bei Polyäthylenoxyden durch Viscositätsmessungen[1]) aufgefunden, ein Ergebnis, das durch röntgenographische Beobachtungen bestätigt wurde[2]). In gleicher Weise kommt nach Fuller bei Polyestern aus Glykol und Bernsteinsäure nach röntgenographischen Untersuchungen eine spiralförmige Anordnung der Atome in Betracht[3]). Übereinstimmend damit sind die viscosimetrischen Molekulargewichte von Polyestern aus Glykol und Sebazinsäure niedriger, als die nach der kryoskopischen Methode erhaltenen.

Tabelle 12

Durchschnittsmolekulargewichte von Polyestern aus Glykol und Sebazinsäure, viscosimetrisch und kryoskopisch

Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch	DM kryoskopisch	Differenz in %
15	2400	3300	27
16 M	2550	3100	18
16 MA	2610	3200	19

Da die Darstellung dieser Polyester bei niedriger Temperatur vorgenommen wurde, sind diese Abweichungen nicht auf Verzweigungen zurückzuführen; die Differenz zwischen dem nach der viscosimetrischen und kryoskopischen Methode ermittelten Molekulargewicht findet durch die von Fuller nachgewiesene mäanderförmige Anordnung der Kettenatome eine einfache Erklärung unter der Annahme, daß die Form der Moleküle in gelöstem Zustand im wesentlichen dieselbe ist wie im festen Zustand[4]). Leider war es bei dieser Gruppe von Polyestern nicht möglich, ihr Molekulargewicht nach der Endgruppenmethode zu ermitteln; denn eine Methoxylbestimmung der mit Diazomethan veresterten Säuren ließ sich nicht durchführen, da beim Kochen mit Jodwasserstoff eine Spaltung des

[1]) H. Staudinger u. H. Lohmann, Buch S. 287.

[2]) E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B 21, 162 (1933).

[3]) C. S. Fuller u. C. L. Erickson, J. Amer. chem. Soc. 59, 344 (1937); C. S. Fuller u. C. J. Frosch, J. Amer. chem. Soc. 61, 2575 (1939).

[4]) H. Staudinger, Naturwiss. 22, 65 (1934).

Esters eintritt und dabei ein Teil des Glykols zu Äthyljodid reduziert wird[1]). Auf eine weitere Untersuchung dieser Polyester mußte deshalb verzichtet werden.

VI. Zusammenfassung

In der folgenden Tab. 13 sind die wesentlichsten Ergebnisse der vorstehenden Arbeit zusammengefaßt. Die Produkte 1—5 sind normale Polyester mit unverzweigten Fadenmolekülen, da bei diesen das Molekulargewicht nach der viscosimetrischen, der kryoskopischen und der Endgruppenmethode übereinstimmen. Dies ist nur bei unverzweigten Fadenmolekülen möglich. Bei den drei weiteren Produkten 6, 10 und 13 liegen Stoffe

Tabelle 13

Vergleich der nach verschiedenen Methoden errechneten Durchschnittsmolekulargewichte von unverzweigten und verzweigten Polyestern

	Nr. des Produktes	DM viscosimetrisch	DM kryoskopisch bzw. osmotisch	DM Endgruppenbestimmung	Kettengliederzahl n
Produkte mit unverzweigten Fadenmolekülen	2 MA	5280	5600	5500	350
	3 MA	4180	4740	4460	280
	4 MA	3260	3330	3010	190
	1 MA	2430	2480	2650	168
	5 MA	1620	1500	1500	95
Produkte mit verzweigten Fadenmolekülen	6 MA	14400	20700	4850	1310
	10 MA	12200	16100	5600	1020
	13 MA	8000	15400	3500	980

mit verzweigten Fadenmolekülen vor. Dort differieren die Molekulargewichte nach den verschiedenen Methoden erheblich voneinander.

Aus der Übereinstimmung des kryoskopischen Molekulargewichts mit dem nach der Endgruppenmethode ermittelten bei den Produkten 1—5 erkennt man, daß bei diesen relativ hochmolekularen Produkten mit Molekülen extremer Gestalt die kryoskopische Methode noch brauchbar ist. Dieses Ergebnis

[1]) H. Grün u F. Bockisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3478 (1908).

ist insofern wichtig, als bei einer ganzen Reihe von makromolekularen Stoffen die kryoskopische Methode versagt, so z. B. bei den Polysaccharidacetaten und Polysaccharidäthern. Bestimmt man das Molekulargewicht dieser Produkte in Eisessig, so werden Depressionen erhalten, die früher zu falschen Vorstellungen über das Molekulargewicht der Produkte führten [1]). Daß die so ermittelten Depressionen anormale sind, zeigten osmotische Untersuchungen an Lösungen von Celluloseacetaten in Eisessig [2]), die zu richtigen, d. h. durch andere Methoden bestätigten Werten führten. Aber auch an Lösungen von synthetischen Hochpolymeren wurden solche anormalen Erscheinungen beobachtet, z. B. an solchen von Polyanetholen [3]) und Polyvinylchloriden [4]) in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, ferner an Lösungen von Polydepsiden [5]). Nach obigen Feststellungen hängen diese anormalen Erscheinungen also nicht mit der Fadenform der Moleküle zusammen, sondern sind auf unbekannte Faktoren zurückzuführen, evtl. darauf, daß das Lösungsmittel durch die gelösten Stoffe eine Veränderung erleidet.

Die Übereinstimmung des nach der viscosimetrischen Methode ermittelten Durchschnittsmolekulargewichtes mit dem nach der kryoskopischen Methode bestimmten und endlich dem nach der Endgruppenmethode errechneten zeigt weiter, daß das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle bis zu einer Kettengliederzahl von etwa 350 gültig ist. Seine Gültigkeit ist für niedermolekulare einheitliche Stoffe von der Kettengliede-

---

[1]) K. Heß u. G. Schulze, Liebigs Ann. Chem. **448**, 99 (1926); K. Heß u. G. Friese, Liebigs Ann. Chem. **450**, 40 (1926); vgl. auch M. Bergmann, E. Knehe u. E. v. Lippmann, Liebigs Ann. Chem. **458**, 93 (1927).

[2]) Vgl. auch H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 474 (1935); H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1577 (1937).

[3]) H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. **517**, 73 (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2346 (1935).

[4]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

[5]) F. Klages, F. Kircher u. J. Feßler, Liebigs Ann. Chem. **541**, 17 (1939).

zahl 25—60 schon früher bewiesen worden[1]). Bei Cellulosen und Cellulosederivaten ist das Viscositätsgesetz von den niedermolekularen bis zu den höchstmolekularen Vertretern gültig[2]).

Die Abweichungen vom Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, die bei synthetischen Hochpolymeren auftreten[3]), finden auf Grund der vorstehenden Untersuchung noch keine endgültige Erklärung; denn die Tatsache, daß bei den Produkten 6, 10 und 13 das viscosimetrische Molekulargewicht erheblich niedriger als das nach der osmotischen Methode ermittelte ist, hängt mit der Verzweigung der Fadenmoleküle zusammen. Diese braucht aber nicht die einzige Ursache der Abweichung zu sein, denn sie kann noch dadurch bedingt sein, daß bei Fadenmolekülen mit sehr hoher Kettengliederzahl Abweichungen vom Viscositätsgesetz auftreten, die damit zusammenhängen, daß diese langen, einfachen Fadenmoleküle in Lösung mehr oder weniger stark gekrümmt sind. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage müßten einfache, unverzweigte Fadenmoleküle hohen Molekulargewichts synthetisiert werden. Ein derartiger Bau von Molekülen ließe sich dadurch beweisen, daß das osmotische Molekulargewicht mit dem nach der Endgruppenmethode errechneten übereinstimmt. Erst wenn bei solchen Fadenmolekülen das viscosimetrisch ermittelte Molekulargewicht von dem osmotischen abwiche, wäre der Beweis erbracht, daß neben den in Lösung langgestreckten Fadenmolekülen, wie sie in der Cellulosereihe vorliegen, auch in Lösung gekrümmte Fadenmoleküle existieren, die evtl. bei den Polyvinylderivaten vorhanden sind.

Die Feststellung, daß bei den unter extremen Bedingungen hergestellten Polyestern Verzweigungen infolge von Nebenreaktionen im Molekül auftreten, ist für die makromolekulare

---

[1]) H. Staudinger u. H. Moser, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 208 (1936).

[2]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 (1938).

[3]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

Chemie von Bedeutung. Wenn man z. B. aus einem niedermolekularen einwertigen Alkohol mit einer Säure einen niedermolekularen Ester herstellt, so wird man Nebenreaktionen bei diesem so einfach und glatt verlaufenden Prozeß in der Regel übersehen, wenn das gewünschte Reaktionsprodukt, der Ester, in nahezu quantitativer Ausbeute entstanden ist. In Spuren entstandene Nebenprodukte werden sich in der Regel durch Destillation oder Krystallisation leicht entfernen lassen. Anders ist es bei der Bildung von makromolekularen Stoffen; hier führen Nebenreaktionen zu einer Veränderung der Makromoleküle. Da die entstehenden Nebenprodukte in das Makromolekül eingebaut werden, ist es unmöglich, solche Nebenprodukte vom Hauptprodukt abzutrennen. Während Nebenprodukte bei niedermolekularen leicht entfernbare Verunreinigungen darstellen, beeinflussen sie bei makromolekularen Stoffen den Bau und damit die Eigenschaften der Makromoleküle. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der niedermolekularen und der makromolekularen Chemie.

Versuchsteil [1])

1. Analytisches

Die Polyester wurden nach dem Reinigen durch mehrmaliges Umfällen im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; dies erforderte 2 bis 3 Tage [2]). Die Elementaranalysen der Produkte wurden nach der Mikromethode von Pregl durchgeführt.

Zur Herstellung der Methylester wurden die Polyester in einer Toluollösung mit Diazomethan behandelt und mehrere Tage stehengelassen. Die Methoxylbestimmung dieser Methylester wurde nach der von Pregl abgeänderten Zeiselschen Methode ausgeführt.

Zur Herstellung der Acetylderivate wurden diese Methylester in Pyridin gelöst und mit einem 10-fachen Überschuß

[1]) Über die mikroanalytischen Arbeiten wird von Dr. S. Kautz an anderer Stelle ausführlich berichtet.

[2]) Bei eigentlichen makromolekularen Substanzen ist eine Zeit von 8—10 Tagen erforderlich.

eines Gemisches von gleichen Teilen Pyridin und Essigsäureanhydrid 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Zum Aufarbeiten wurde in Eiswasser eingegossen. Der Acetylgehalt wurde durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Überdestillieren der Essigsäure nach Zusatz von Schwefelsäure ermittelt[1]). Dabei muß unter peinlichstem Luftausschluß gearbeitet werden, da sonst infolge Autoxydation der methylalkoholischen Kalilauge eine geringe Menge Ameisensäure gebildet wird, die mit überdestilliert und einen zu hohen Acetylgehalt vortäuscht. Um diese Autoxydation zu vermeiden, wurde der Methylalkohol durch Destillation im Stickstoffstrom von Luft befreit. Erst bei dieser Arbeitsweise werden richtige Werte erhalten (vgl. Tab. 15 u. 16). Ohne diese Vorsichtsmaßregeln werden infolge der beschriebenen Nebenreaktionen zu hohe Acetylgehalte gefunden. Bei der geringen Menge der Endgruppen führt die Auswertung derartiger Bestimmungen zu unrichtigen Endgruppenmolekulargewichten.

Wie stark sich der gefundene Acetylgehalt der Polyester beim Arbeiten unter Luft von dem bei Ausschluß von Luft ermittelten unterscheidet, geht aus nachfolgender Tabelle 14 hervor.

Tabelle 14

Acetylbestimmungen durchgeführt im Luft- und im Stickstoffstrom

Nr. des Produktes	% $COCH_3$ in Luft	% $COCH_3$ in Stickstoff
1 MA	3,22	1,99
3 MA	1,04	0,61
4 MA	1,81	1,15
5 MA	3,78	2,78
12 MA	1,50	0,96

Der Carboxylgehalt der aus den freien Säuren dargestellten Polyester wurde außer durch Methoxylbestimmung der Methylester (vgl. Tab. 15 u. 16) durch direkte Titration ermittelt. Dazu

[1]) Nach R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

Tabelle 15

Analysen zu Tabelle 3 und 5

Nr. des Produktes	Berechnet		Gefunden			
	% C	% H	% C	% H	% OCH_3	% $COCH_3$
1	67,00	9,95	67,12	10,05	—	—
1 M	67,08	9,90	67,16	10,16	0,97	—
1 MA	67,02	9,81	67,52	9,96	0,90	1,99
2 M	67,44	9,88	67,68	9,72	0,11	—
2 MA	67,34	9,84	67,03	9,92	0,11	1,41
3 M	67,36	9,88	67,19	9,74	0,85	—
3 MA	67,41	9,85	67,21	9,80	0,95	0,61
4 M	67,32	9,88	67,12	9,69	1,16	—
4 MA	67,20	9,82	67,54	10,00	1,24	1,15
5 M	67,07	9,83	66,63	10,20	2,02	—

Tabelle 16

Analysen zu den Tabellen 6, 8, 9, 10 und 12

Nr. des Produktes	Berechnet		Gefunden			
	% C	% H	% C	% H	% OCH_3	% $COCH_3$
6	67,61	9,86	67,55	9,82	—	—
6 MA	67,61	9,86	67,48	10,14	0,56	0,99
8	67,40	9,86	67,81	9,73	—	—
8 MA	67,40	9,86	67,33	9,99	0,59	0,97
9	67,27	9,87	67,44	9,74	—	—
10 MA	67,61	9,86	67,40	10,14	0,058	1,46
11 MA	67,35	9,86	67,42	10,31	0,060	1,66
12 MA	67,28	9,83	67,53	9,98	0,96	0,96
13 M	67,62	9,89	67,87	9,62	1,01	—
13 MA	—	—	—	—	—	1,04
14 M	67,58	9,91	67,25	9,79	1,14	—
14 MA	—	—	—	—	—	1,07
15	62,67	8,79	62,89	8,65	—	—
16 M	62,84	8,82	63,47	8,91	—	—
16 MA	62,69	8,75	62,72	8,60	—	—

wurden die Polyester in einem Gemisch von Chloroform und Methanol gelöst und mit stark verdünnter methylalkoholischer Natronlauge mit Phenolphthalein als Indicator titriert[1] (vgl. Tab. 17).

[1] W. H. Lycan u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3450 (1929); W. H. Carothers u. F. J. v. Natta, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933).

Tabelle 17

Titrationen der Polyester (Indicator: Phenolphthalein)

Nr. des Produktes	Polyester in g	NaOH ccm	Titer der Lauge	%-Gehalt an sauren OH-Gruppen	Mittel aus Spalte 4
1	0,2800	5,02	0,0236	0,72	
	0,2804	5,02	0,0236	0,72	0,72
	0,2802	5,02	0,0236	0,72	
7	0,3958	1,42	0,0504	0,31	0,305
	0,5226	1,83	0,0504	0,30	
8	0,4057	1,58	0,0504	0,33	0,33
	0,5659	2,16	0,0504	0,33	
9	0,4072	1,82	0,0504	0,38	0,40
	0,2219	1,10	0,0504	0,42	
12	1,1814	17,9	0,0236	0,61	0,61
13	0,5548	9,22	0,0180	0,51	0,51
14	0,3390	7,60	0,0180	0,685	0,685

2. Molekulargewichtsbestimmungen

Die Durchschnittsmolekulargewichte der Polyester wurden nach der kryoskopischen Methode in β-Methylnaphthalin (Schmp. 34,5°) bestimmt. Da die Gefrierpunktsdepressionen bei Produkten vom Durchschnittsmolekulargewicht 2000—5000 0,02—0,05° betragen, wurde zuerst durch Molekulargewichtsbestimmungen an einer niedermolekularen einheitlichen Substanz, und zwar von Cetylpalmitat untersucht, ob sich aus derartig geringen Depressionen noch genaue Molekulargewichte errechnen lassen. Nach Tab. 18 erhält man auch bei sehr geringen Depressionen noch brauchbare Werte.

Tabelle 18

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung von Cetylpalmitat (M = 480) in β-Methylnaphthalin ($K = 10{,}5$)[1])

Versuch	I	II
Einwaage Cetylpalmitat in g . . .	0,0488	0,0886
Einwaage β-Methylnaphthalin in g	32,055	32,055
Δt	0,033°	0,059°
Molekulargewicht	485	492

[1]) Unveröffentlichte Versuche von J. Jimenez Herrera u. O. Nuss.

Kryoskopische Bestimmungen

Bei den kryoskopischen Bestimmungen differieren die Einzelwerte häufig um mehr als 10% voneinander. Brauchbare Ergebnisse können nur erhalten werden, wenn die Außentemperatur des Bades auf 0,1° konstant gehalten wird und die Unterkühlung des Lösungsmittels möglichst immer die gleiche ist. Bei dem benutzten Beckmann-Thermometer konnten die Temperaturen auf 0,001° abgelesen werden und Temperaturen von 0,0005° ließen sich noch abschätzen. Als Gefrierpunkt wurde das Mittel von mindestens 3 Bestimmungen benutzt, wenn diese nicht mehr als 0,002° voneinander abwichen.

Tabelle 19

Kryoskopische Messungen in β-Methylnaphthalin zu Tab. 3 ($K = 10{,}5$)

Nr. des Produktes	β-Methylnaphthalin in g	Polyester in g	Δt	DM	DM Mittel
1	32,86	0,1454	0,0225	2070	
		0,2919	0,0485	1930	
		0,393	0,0635	1980	1950
	32,26	0,1424	0,024	1930	
		0,2761	0,0463	1940	
1 M	32,65	0,1456	0,0217	2160	
		0,2902	0,0417	2230	2220
		0,4154	0,0587	2280	
1 MA	31,81	0,1416	0,0215	2170	
		0,2989	0,0425	2310	
	32,54	0,1467	0,0198	2390	2480
		0,3077	0,0332	2980	
		0,5193	0,0631	2660	
2	24,00	0,2534	0,0165	6720	
		0,4644	0,0380	5350	
		0,6602	0,0590	4900	5900
	23,90	0,2525	0,0165	6720	
		0,4268	0,0322	5820	
2 M	24,91	0,1864	0,0175	4500	
		0,3240	0,0335	4100	4250
		0,5034	0,0510	4160	
2 MA	23,49	0,2223	0,0170	5850	5600
		0,4193	0,0350	5350	

Tabelle 20

Kryoskopische Messungen in β-Methylnaphthalin zu Tab. 5

Nr. des Produktes	β-Methylnaphthalin in g	Polyester in g	Δt	DM	DM Mittel
3 M	26,3	0,407	0,0353	4600	4380
		0,7906	0,076	4160	
3 MA	25,7	0,346	0,026	5450	4740
		0,6405	0,065	4030	
4 M	25,9	0,3297	0,0358	3730	3490
		0,6486	0,081	3250	
4 MA	26,3	0,365	0,0438	3320	3330
		0,715	0,0858	3340	
5 M	25,15	0,4397	0,1176	1560	1540
		0,6561	0,1813	1520	
5 MA	25,2	0,2189	0,0575	1590	1500
		0,3697	0,1045	1480	

Tabelle 21

Kryoskopische Messungen in β-Methylnaphthalin zur Tab. 6, 9, 10 u. 12

Nr. des Produktes	β-Methylnaphthalin in g	Polyester in g	Δt	DM	DM Mittel
7	25,20	0,2885	0,0077	15600	14900
		0,5264	0,0155	14150	
8	25,60	0,1583	0,0080	8100	8760
		0,3530	0,0155	9350	
		0,4885	0,0227	8820	
12 MA	24,8	0,1669	0,015	4720	4610
		0,3405	0,032	4500	
14	26,4	0,400	0,0290	5500	5140
		0,744	0,0620	4780	
15	25,66	0,1905	0,0240	3250	3300
		0,3536	0,0430	3360	
16 M	25,9	0,3193	0,0410	3160	3100
		0,6468	0,0865	3040	
16 MA	25,2	0,3265	0,0410	3320	3200
		0,6024	0,0815	3080	

Osmotische Messungen

Die osmotischen Messungen wurden in der von G. V. Schulz beschriebenen Zelle in Chloroform bei 27° vorgenommen[1]). Bei

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

diesen relativ niedermolekularen Produkten sind die p/c-Werte teilweise nicht sehr konstant, wohl deshalb, weil geringe Mengen der niedrigstmolekularen Anteile durch die Membran hindurchdiffundieren. Die aus den osmotischen Messungen errechneten Molekulargewichte der Produkte 10 M und 13 sind also Höchstwerte.

Tabelle 22

Osmotische Messungen in Chloroform

Nr. des Produktes	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	DM	DM Mittel
6	1,0	0,118	1,18	20 900	
	2,5	0,296	1,19	20 700	20 700
	5,0	0,594	1,19	20 700	
10 M	2,62	0,360	1,37	18 000	
	5,0	0,796	1,59	15 500	16 100
	5,0	0,836	1,67	14 700	
13	1,0	0,157	1,57	15 700	
	2,5	0,38	1,52	16 200	15 400
	5,0	0,86	1,72	14 300	

3. Viscositätsmessungen

Die Viscositätsmessungen wurden im Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° und 60° ausgeführt[1]).

Tabelle 23

Viscositätsmessungen in Benzol zur Tab. 3 und 5

Nr. des Produktes	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Kettengliederzahl n	DM
1	7,27	0,094	0,0129	139	2200
	8,72	0,120	0,0138	148	2330
1 M	11,25	0,147	0,0130	140	2210
	11,11	0,148	0,0133	144	2270
1 M A	10,28	0,147	0,0143	154	2420
	10,90	0,157	0,0145	152	2440
2	3,40	0,106	0,0311	335	5250
2 M	4,14	0,127	0,0307	330	5200
2 M A	5,08	0,158	0,0311	335	5280

[1]) Über die Durchführung der Messungen vgl. H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935); G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 479 (1937).

Tabelle 23 (Fortsetzung)

Nr. des Produktes	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Kettengliederzahl n	DM
3 M	8,05	0,201	0,0250	270	4260
3 M A	6,87	0,169	0,0246	265	4180
4 M	6,21	0,119	0,0192	207	3270
4 M A	6,87	0,132	0,0192	207	3260
5 M	11,65	0,115	0,0099	107	1680
5 M A	9,39	0,090	0,0096	101	1620
	12,23	0,115	0,0094	100	1600

Tabelle 24

Viscositätsmessungen in Benzol zu den Tabellen 6, 8, 9, 10 und 12

6	2,84	0,199	0,070	750	11900
	2,60	0,182	0,070	756	11900
6 M	1,66	0,131	0,079	850	13500
6 MA	1,50	0,128	0,085	920	14500
	2,16	0,181	0,084	900	14200
7	3,12	0,158	0,051	545	8600
8	3,42	0,115	0,0336	362	5700
8 M	3,57	0,123	0,0345	370	5860
8 MA	3,50	0,118	0,0337	365	5730
9	3,71	0,081	0,0218	235	3700
10 M	3,62	0,213	0,0588	635	10000
10 MA	2,02	0,145	0,0718	770	12200
11 M	3,74	0,104	0,0278	300	4750
11 MA	4,54	0,134	0,0295	318	5000
12	3,88	0,126	0,0324	349	5500
12 M	4,54	0,114	0,0250	269	4250
12 MA	5,02	0,129	0,0257	276	4360
13	2,53	0,163	0,064	693	10900
13 M	2,28	0,115	0,050	541	8530
	2,28	0,114	0,050	536	8500
13 MA	2,10	0,099	0,047	505	8000
14	5,36	0,148	0,028	297	4690
14 M	6,13	0,173	0,028	303	4780
	5,11	0,136	0,0267	287	4530
14 MA	5,08	0,136	0,0268	288	4550
15	8,81	0,123	0,0140	150	2400
16 M	8,19	0,119	0,0145	156	2550
16 MA	8,65	0,129	0,0149	161	2610

Außer in Benzol wurden auch Viscositätsmessungen in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, einem Lösungsmittel, das die Polyester schlechter als Benzol löst. Berechnet man aus den in Tetrachlorkohlenstoff ermittelten η_{sp}/c-Werten mittels der bei niedermolekularen Substanzen erhaltenen $K_{äqu}$-Konstante $1{,}07.10^{-4}$ die Durchschnittsmolekulargewichte, so sind diese niedriger als die in Benzol erhaltenen Werte, und zwar nehmen die Differenzen mit steigendem Molekulargewicht zu. In Tetrachlorkohlenstoff sind die Polyester weniger löslich, also weniger solvatisiert als in Benzol; solche Lösungen mit schlecht solvatisierten Molekülen sind auch weniger viscos als solche, in denen die Moleküle stark solvatisiert sind. Diese geringere Solvatation macht sich mit steigendem Molekulargewicht immer stärker bemerkbar, und dadurch wird die Viscosität immer stärker erniedrigt. Diese Erfahrungen zeigen, daß sich aus Viscositätsmessungen bei linearmakromolekularen Stoffen die Molekulargewichte nur dann nach der Formel 1 errechnen lassen, wenn die gelösten Fadenmoleküle gut solvatisiert sind. Bei unzureichender Solvatation ist dagegen das Viscositätsgesetz nicht gültig[1]).

Tabelle 25

η_{sp}/c-Werte von Polyestern und deren Durchschnittsmolekulargewichte nach Viscositätsmessungen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff[2]), geordnet nach steigendem DM.

Nr. der Produkte	Benzol		Tetrachlorkohlenstoff		Differenz in %
	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittel	DM Mittel	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ Mittel	DM Mittel	
5 M u. 5 MA	0,0096	1630	0,0096	1450	11
1 M u. 1 MA	0,0136	2310	0,0150	2060	10,8
4 M u. 4 MA	0,0193	3270	0,0181	2660	18,7
3 M u. 3 MA	0,0248	4220	0,0234	3450	18,2
12 M u. 12 MA	0,0253	4300	0,0234	3450	19,8
14 M u. 14 MA	0,0272	4600	0,0251	3700	19,9
2 M u. 2 MA	0,0319	5240	0,0281	4130	21,4
8 u. 8 M	0,0340	5780	0,0296	4360	24,6
10 M	0,0588	10000	0,0516	7600	24,0
6 M	0,0792	13500	0,0625	9200	31,8

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934).

[2]) $K_{äqu} = 0{,}93.10^{-4}$ in Benzol, $K_{äqu} = 1{,}07.10^{-4}$ in Tetrachlorkohlenstoff.

Es wurde endlich noch die Temperaturabhängigkeit, d. h. das Verhältnis der spezifischen Viscositäten bei 60° und 20° ermittelt, mit dem Ergebnis, daß dieses ungefähr das gleiche ist wie bei niedermolekularen Estern bekannten Baues[1]).

Tabelle 26

Temperaturabhängigkeit der Viscosität in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei den Produkten 3, 4 und 5.

Nr. der Produkte	$\eta_{sp}\ \frac{60°}{20°}$ in Benzol	$\eta_{sp}\ \frac{60°}{20°}$ in Tetrachlorkohlenstoff
3 M	0,88	0,91
3 MA	0,88	0,93
4 M	0,88	0,94
4 MA	0,86	0,91
5 M	0,81	0,90
5 MA	0,87	0,95

Für Überlassung von Ausgangsmaterial danken wir auch an dieser Stelle der Direktion der I. G.-Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen bestens.

[1]) H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 727 (1935).

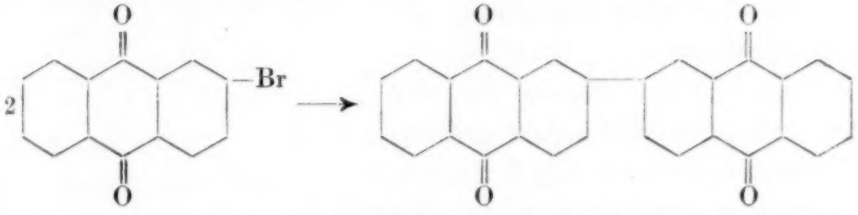
Katalytische Hydrierung von Alkylhalogeniden, II

Von **M. Busch, Wilhelm Weber** und **Hans Zink**

(Eingegangen am 17. Januar 1940)

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen[1]) haben wir zunächst die Hydrierung von Halogenderivaten des Anthrachinons und des Benzanthrons vorgenommen. Sowohl zur Hebung der Hydrierungsreaktion als auch in Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der hier in Betracht kommenden Verbindungen wurden die Versuche meist im Rührautoklaven bei Temperaturen von 130—140° ausgeführt.

2-Bromanthrachinon lieferte unter diesen Bedingungen in methanolischem Kali mit Palladium auf Calciumcarbonat und Zusatz von Hydrazin β-β-Dianthrachinonyl[2]),



daneben fand sich Anthrachinon, zum Teil als Anthrahydrochinon, in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit vor.

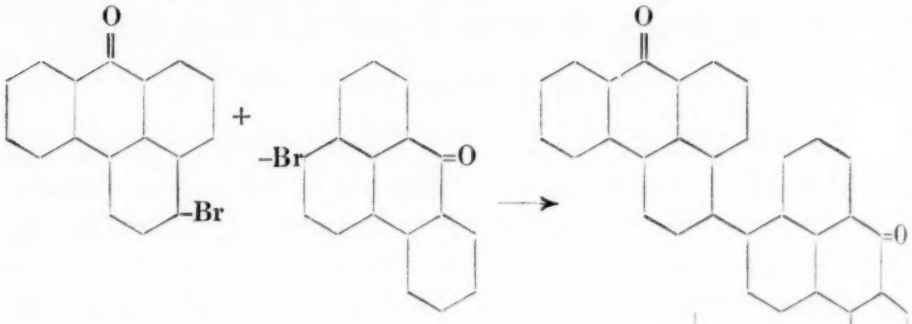
2-Chloranthrachinon verhält sich ähnlich wie die Bromverbindung, doch geht — in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen bei Chlorderivaten — die Ausbeute an Dianthrachinonyl zugunsten der Bildung von Anthrachinon erheblich zurück.

Bei der Hydrierung von 1-Chloranthrachinon konnte bei wiederholten Versuchen nicht eine Spur des entsprechenden

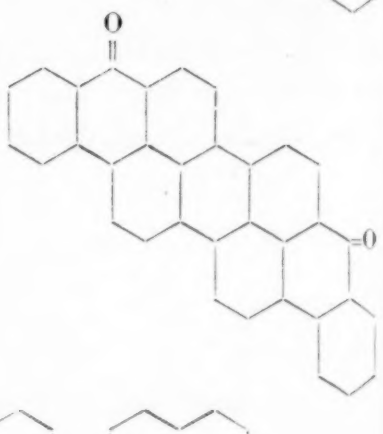
[1]) J. prakt. Chem. [2] **140**, 1—55 (1934).
[2]) Vgl. R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1089 (1911).

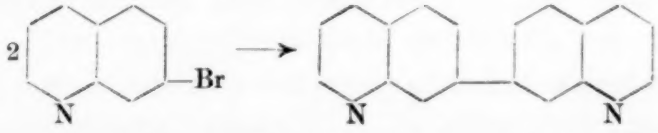
Dianthrachinonyls gefunden werden; es entstand nur Anthrachinon. Dieses Verhalten bei orthoständigem Halogen steht mit den früheren Beobachtungen (a. a. O.) im Einklang.

1-Brombenzanthron ergab bei der Hydrierung nicht das erwartete 1,1-Dibenzanthronyl, sondern einen violetten Farbstoff, der mit Hydrosulfit eine rote Küpe liefert und sich identisch erwies mit Violanthron. Der Prozeß wird durch folgende Formulierung veranschaulicht:



Die zum Ringschluß führende Dehydrierung dürfte sich unter der katalytischen Wirkung des Palladiums vollziehen, wobei das Halogen des Brombenzanthrons als Wasserstoffacceptor fungiert. — 7-Bromchinolin ergab bei der Hydrierung in siedendem methanolischem Kali bei wenig Hydrazin als Hauptprodukt 7,7'-Dichinonyl



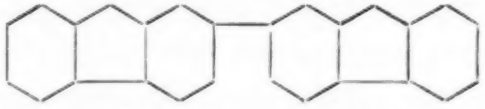


und eine geringe Menge Chinolin, während bei erhöhtem Zusatz von Hydrazin entsprechend den früheren Erfahrungen[1]) bei Monohalogenarylen das Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, d. h. Chinolin entsteht.

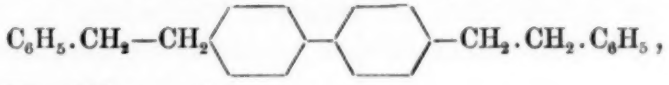
Weiterhin wurden noch einige höher molekulare Dihalogenaryle herangezogen. Die Hydrierung von 9,10-Dibrom-

[1]) Vgl. J. prakt. Chem. [2] **140**, 8 (1934).

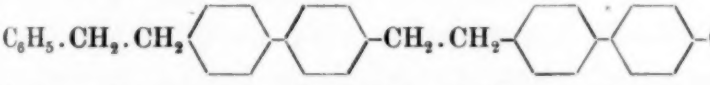
anthracen führte bereits in siedendem Methanol zur restlosen Eliminierung des Halogens, d. h. es ergab sich kein Verkettungsprodukt, sondern nur Anthracen. Wie schon länger bekannt, wird Anthracen durch katalytisch erregten Wasserstoff nicht in ms-Dihydroanthracen übergeführt; wir haben also hier die gleiche Erscheinung. Eine Verknüpfung von Anthracenmolekülen erfolgt ähnlich wie bei Halogenalphylen wegen der lockeren Bindung des Halogens nicht; erschwerend dürfte noch die Besetzung der beiden Orthostellungen des Halogens hinzukommen. 2,7-Dibromfluoren bildete reichlich Fluoren zurück, daneben entstand in etwa gleicher Menge Difluorenyl



außerdem höhere, zum Teil fast unlösliche Verkettungsprodukte, aus denen reine, einheitliche Körper nicht zu isolieren waren. Bei der Hydrierung von 4,4'-Dibromdibenzyl konnten außer Dibenzyl das durch Verknüpfung von 2 Mol. Dibenzyl entstandene 4,4'-Diphenyläthyldiphenyl (Bisdibenzyl)



sowie p-Terdibenzyl



ferner Quater- und Quinquidibenzyl gewonnen werden, von denen die Mol-Gewichte der beiden letzteren wegen der Schwerlöslichkeit dieser Körper nicht zu bestimmen waren und deshalb aus Schmelzpunkten und Löslichkeit auf die Zahl der hier miteinander verketteten Dibenzylreste geschlossen wurde. 4,4'-Dibrombenzophenon gebot bei der Isolierung der Hydrierungsprodukte insofern eine gewisse Vorsicht, als das Keton in der heißen alkalischen Reaktionsflüssigkeit eine teilweise Spaltung erleidet, die zur Bildung von Säuren und Äthern Anlaß gibt. Außer Benzophenon wurden gefunden p-Dibenzophenon (p-p-Dibenzoyldiphenyl), sowie Ter- und Quaterbenzophenon, welch letztere durch ihre Ketonnatur als solche erkannt werden konnten; ihre Schwerlöslichkeit verhinderte auch hier die Bestimmung des Mol-Gewichtes. Außer-

dem fanden sich noch geringe Mengen von Produkten vor, die sich über 400° zersetzten und nicht in reinen Zustand überzuführen waren.

Versuche

A. Hydrierung von Halogenderivaten des Anthrachinons und Benzanthrons

Bearbeitet von Wilhelm Weber

2-Bromanthrachinon

5 g 2-Bromanthrachinon wurden mit 3 g Katalysator ($CaCO_3$ mit 1% Pd), 1 g Hydrazinhydrat in 100 ccm 5%-igem methanolischem Kali + 5 ccm Wasser aufgenommen und im Rührautoklaven $1^1/_2$ Stunden bei 133° erhitzt, wobei sich ein Überdruck von 10 atü ergab. Nach dem Erkalten hatte sich in der Reaktionsflüssigkeit ein dunkles, breiiges Produkt abgeschieden, das zur Entfernung des mit ihm vermengten Katalysators bzw. dessen $CaCO_3$ mit verd. Salzsäure behandelt wurde. Dabei hinterblieb ein graugrünes Pulver, dem jetzt noch das Palladium anhaftete. Durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Benzol konnte ihm in geringer Menge ein in rotgelben Nadeln krystallisierender Körper entzogen werden, der sich als Anthrachinon erwies. Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde nur von siedendem Nitrobenzol in größeren Mengen aufgenommen; aus dieser Lösung oder auch durch Sublimation konnte er rein, und zwar in hellgelben Nadeln gewonnen werden, die bei 384° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem bereits von R. Scholl und W. Neovius[1]) dargestellten β,β-Dianthrachinonyl. Die rotgelbe Reaktionsflüssigkeit enthielt Anthrahydrochinon; nach Durchsaugen von Luft wurde durch Fällen mit Wasser eine Substanz gewonnen, die sich bis auf geringe Mengen in Benzol löste und daraus in gelben Nadeln krystallisierte, die bei 272° schmolzen und als Anthrachinon zu erkennen waren.

Die Ausbeute betrug: 2,2 g Dianthrachinonyl = 60,3% und 1,2 g Anthrachinon = 33% der berechneten Menge.

Auch aus 2-Chloranthrachinon ließ sich bei der Hydrierung β,β-Dianthrachinonyl gewinnen.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1088 (1911).

Ansatz: 10 g 2-Chloranthrachinon, 1,4 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator, 200 ccm 5%-iges methanolisches Kali.

Temp. = 135°, p = 10 atü, 1½ Stunden

Bei vorstehendem Ansatz waren aus der Reaktionsflüssigkeit 5 g Anthrachinon und 2,1 g Dianthrachinonyl, d. h. nur 25% der möglichen Menge zu isolieren. — Verwendet man in vorliegendem Falle Hydrazinhydrat in großem Überschuß (10 g), so bleibt beim Erkalten des Autoklaven noch ein Überdruck von 3 atü durch überschüssigen Wasserstoff. Wie schon in der ersten Abhandlung (a. a. O.) dargelegt wurde, bedingt hohe Wasserstoffkonzentration eine Zurückdrängung der Verkettungsreaktion; so wurde auch hier Dianthrachinonyl nicht gebildet, sondern unter Eliminierung des Halogens nur Anthrachinon bzw. Anthrahydrochinon.

1-Chloranthrachinon

Ansatz: 10 g 1-Chloranthrachinon, 5 g Katalysator, 1,3 g Hydrazinhydrat, 150 ccm methanolisches Kali (5%-ig).

Temp. = 133—139°, p = 10—12 atü, 1½ Stunden

Nachdem der Katalysator entfernt, wurde behufs Oxydation des entstandenen Hydrochinons Luft durch die gelbe Lösung geleitet, bis keine Trübung mehr erfolgte. Das ausgefällte Produkt wurde restlos von Benzol aufgenommen und krystallisierte aus dieser Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 273°, identisch mit Anthrachinon. Ausbeute an reinem, umkrystallisiertem Chinon 7,5 g. — Das methanolische Filtrat von Anthrachinon änderte auch bei längerem Durchleiten von Luft seine rote Farbe nicht, dagegen kam beim Ansäuern eine ganz geringe Menge eines gelbbraunen, harzigen Produktes zur Abscheidung, aus dem sich ein reiner, einheitlicher Körper nicht isolieren ließ. — Das Ergebnis der Hydrierung änderte sich auch bei wiederholten Versuchen mit wechselnden Mengen Hydrazin nicht. Bei Orthostellung des Halogens wird die Verkettung zweier Moleküle gehemmt oder ganz verhindert.

6-Chlorbenzanthron

Ansatz: 10 g 6-Chlorbenzanthron, 5 g Katalysator, 1,4 g Hydrazinhydrat, 200 ccm methanolische KOH (5%-ig).

Temp. = 140°, p = 10 atü, 1½ Stunde

In der Reaktionsflüssigkeit waren derbe Nadeln von Benzanthron auskrystallisiert. Der Katalysator wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von Benzanthron befreit, dann das Calciumcarbonat mit verd. Salzsäure herausgelöst; der Rückstand (1,15 g, einschließlich 25 mg Pd) wurde nur von siedendem Nitrobenzol in größerer Menge aufgenommen und krystallisierte daraus in feinen, gelbgrünen Nädelchen vom Schmp. 371°. Der Körper löst sich in konz. H_2SO_4 kirschrot und war mit Hydrosulfid nicht verküpbar; er stellt das bisher nicht bekannte 6,6-Dibenzanthronyl dar. Ausbeute 13,3%. Eine Verbrennung ergab

$C_{34}H_{18}O_2$ Ber. C 89,09 H 3,93 Gef. C 88,80 H 4,19

1-Brombenzanthron

Ansatz: 5 g 1-Brombenzanthron, 3 g Katalysator, 2 Tropfen Hydrazinhydrat, 100 ccm methanolische KOH (5%-ig), 5 ccm Wasser.

Temp. = 139°, p = 10 atü, 1½ Stunden

In der gelben Reaktionsflüssigkeit hatte sich ein blauschwarzes Produkt abgeschieden, das mit dem Katalysator abfiltriert und mittels verd. Salzsäure von Calciumcarbonat befreit wurde. Die noch die geringe Menge Palladium enthaltende organische Substanz erwies sich vollkommen unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig; Xylol und Pyridin nahmen Spuren mit violetter Farbe und schön roter Fluorescenz auf. Zum Umkrystallisieren eignet sich wieder Nitrobenzol, das bei Siedetemperatur größere Mengen der Substanz aufnimmt und diese beim Erkalten der Lösung in glänzenden, dunkel violettblauen Nadeln absetzt; sie schmolzen bei 490—495° u. Zers. Mit Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe, die leicht auf Baumwolle aufzieht und ein schönes dunkles Violettblau liefert. Es besteht kein Zweifel, daß in dem Küpenfarbstoff das bekannte Violanthron vorliegt, zumal die Dihydroverbindung im Gegensatz zu Isoviolanthron sich in 4%-iger Natronlauge löst[1]) und ferner der Farbstoff von konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen wird[2]). — Bei obigem Ansatz erhielten wir

[1]) Vgl. Lüttringhaus u. Nerresheimer, Liebigs Ann. Chem. **473**, 283 (1929).

[2]) Vgl. Scholl u. Seer, Liebigs Ann. Chem. **394**, 172 (1912).

eine Ausbeute von 1,7 g = 46% an reinem, krystallisiertem Violanthron; bei Zusatz von 1 g Hydrazinhydrat stieg die Ausbeute auf über 60%, während sie ohne Hydrazin auf etwa die Hälfte zurückging. Als Nebenprodukt fällt stets Benzanthron an, das vermöge seiner Löslichkeit in Benzol aus dem Hydrierungsprodukt leicht zu entfernen ist. — Bei der Hydrierung von 1,6-Dibrombenzanthron entstand ein dunkel olivgrünes Produkt, das noch 5% Brom enthielt; eine reine, einheitliche Substanz ließ sich aus ihm nicht gewinnen, zumal es auch durch Hydrosulfit nicht verküpbar war.

Der I. G. Farben, Hauptlabor. Ludwigshafen, danken wir bestens für die Überlassung der Halogenide.

B. Hydrierung von Bromchinolin und höhermolekularen Dihalogeniden

Bearbeitet von Hans Zink

Hydrierung von 7-Bromchinolin

3 g Bromchinolin wurden in 30 ccm methanolischem Kali (5%-ig) mit 1,5 g Katalysator ($^1/_2$%-igem Palladium-Calciumcarbonat) und 0,36 g Hydrazinhydrat $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei wurde das Brom quantitativ abgespalten.

Der Katalysator wurde abfiltriert und mit siedendem Methanol gewaschen, der Waschalkohol mit der Reaktionsflüssigkeit vereinigt und nunmehr der Alkohol unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes zum größten Teil abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde entstandenes Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben und als Hydrochlorid isoliert, dessen Menge 0,92 g betrug = 36,8% der möglichen.

Bei der Wasserdampfdestillation hinterblieb eine feste Masse, die sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und ziemlich schwer in Äther und Benzol löst. Aus der Lösung in Benzol krystallisiert es in flachen, zu Drusen vereinigten Nädelchen, die bei 171° schmolzen. Die Ausbeute betrug 1,07 g = 57,5%. Die Substanz erwies sich als das erwartete 7,7-Dichinolyl.

5,705 mg Subst.: 0,5568 ccm N (16°, 721 mm).

Ber. N 10,94 Gef. N 10,93

0,0090 g Subst. in 0,1043 g Borneol: $\Delta = 11{,}6°$.

$C_{18}H_{12}N_2$ Ber. Mol.-Gew. 256 Gef. Mol.-Gew. 265

9,10-Dibromanthracen

Ansatz: 5 g Dibromanthracen, 0,6 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator, 120 ccm methanolisches Kali (5%-ig), 10 ccm Wasser

wurden 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Bromabspaltung erwies sich als quantitativ.

Der abfiltrierte Katalysator wurde mit heißem Methanol nachgewaschen und aus den vereinigten alkoholischen Lösungen das Hydrierungsprodukt mit Wasser gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhielten wir reines Anthracen in einer Ausbeute von 95% der berechneten Menge. Bei einem weiteren Versuch im Autoklaven bei 140° war das Ergebnis das gleiche, ein 2. Reaktionsprodukt wurde nicht gefunden.

2,7-Dibromfluoren

Ansatz: 4,93 g Substanz, 1,2 g Hydrazinhydrat, 10 g Katalysator, 300 ccm methanolisches Kali.

Temp. = 140°, $p = 10$ atü, $2^1/_2$ Stunden

Die Bromabspaltung betrug 98%.

Der Katalysator wurde heiß abgesaugt und auf der Nutsche mit heißem Methanol nachgewaschen. Aus den vereinigten alkoholischen Lösungen wurde unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und die konz. Lösung mit Wasser versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Das flockig ausgefallene Produkt sei als Fraktion I bezeichnet.

Dem getrockneten Katalysator wurden die ihm anhaftenden Reaktionsprodukte durch Auskochen mit folgenden Lösungsmitteln entzogen: 1. mit 100 ccm Benzol, 2. mit 100 ccm Xylol, 3. mit 60 ccm Nitrobenzol, 4. mit 200 ccm Nitrobenzol.

Aus Fraktion I konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol reines Fluoren vom Schmp. 113—114° gewonnen werden.

Beim Erkalten des Benzolauszuges$_1$ kam ein krystallines, gelbliches Produkt zur Abscheidung, das nach wiederholtem

Umkrystallisieren aus Benzol und schließlich aus *o*-Dichlorbenzol in Krystallnadeln vom Schmp. 310—312° gewonnen wurde. Schwerlöslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Äther, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, weniger in siedendem *o*-Dichlorbenzol. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergab den für Difluorenyl geforderten Wert.

0,482 mg Subst. in 8,7 mg Borneol: $\Delta = 5{,}8°$.

$C_{26}H_{18}$ Ber. Mol.-Gew. 330 Gef. Mol.-Gew. 341

Difluorenyl fand sich ferner als Hauptprodukt in dem Xylol-Auszug, während aus den Nitrobenzol-Auszügen ein mikrokrystallines, gelbes Produkt, das noch etwas Brom enthielt, abgeschieden wurde (Fraktion III); es schmolz sehr unscharf zwischen 355—375°, wobei es unter schwachem Blasenwerfen in eine braune zähe Masse überging. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und *o*-Dichlorbenzol änderte sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich, auch blieb die Substanz bromhaltig. Es wurde deshalb von weiteren Reinigungsversuchen Abstand genommen, zumal wegen der Schwerlöslichkeit des Produkts die Bestimmung des Mol.-Gew. aussichtslos erschien.

Da der ausgekochte Katalysator noch eine erhebliche Menge organischer Substanz enthielt, wurder er bis zur Entfernung des Calciumcarbonats mit verd. Salzsäure behandelt; dabei hinterblieben 0,25 g, die noch etwa 50 mg Palladium enthielten. Da dieser Rückstand sich auch in Nitrobenzol als fast unlöslich erwies, wurde auf eine weitere Verarbeitung verzichtet.

Die Hydrierung des 2,7-Dibromfluorens ergab demnach 1. 31% Fluoren, 2. 30% 2,2-Difluorenyl, Schmp. 310—312°, 3. 12% eines bei 355—375° schmelzenden Verkettungsproduktes, aus dem eine reine, einheitliche Substanz nicht zu isolieren war, 4. im Katalysator hinterblieb noch eine fast unlösliche Masse.

4,4'-Dibromdibenzyl

Bei der Einwirkung von Brom auf Dibenzyl in Wasser nach Stelling und Fittig[1]) entsteht Dibromdibenzyl nur in

[1]) Liebigs Ann. Chem. **137**, 267 (1866).

geringer Ausbeute; ein besseres Resultat ergibt sich bei folgendem Verfahren:

Zu einer Lösung von 40 g Dibenzyl und 2 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff läßt man die berechnete Menge Brom (70 g) langsam eintropfen, wobei die Temperatur der Lösung bei annähernd 0° gehalten wird. Dann läßt man die Flüssigkeit so lange bei 0° stehen, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet ist. Die Lösung wird nun mittels Bisulfit und Natronlauge von Jod und Bromwasserstoff befreit und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid eingeengt. Das nunmehr anfallende Dibromdibenzyl wird durch Umkrystallisieren aus Benzol–Alkohol in langen, derben Nadeln vom Schmp. 216° erhalten. Ausbeute 34 %.

Hydrierung: 5 g Dibromdibenzyl, 0,6 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator, 100 ccm methanolische KOH (5%-ig), 2 ccm Wasser.

Temp. = 140°, $p = 10$ atü, $2^3/_4$ Stunden

Die Bromabspaltung entsprach 97,5%.

Nachdem der Katalysator heiß abgesaugt worden war, krystallisierte beim Erkalten aus der Reaktionsflüssigkeit ein Produkt, das unscharf bei 138—143° schmolz (Fraktion I). Aus dem Filtrat von I wurde durch Wasserdampf 0,47 g Dibenzyl übergetrieben.

Dem Katalysator wurden die mit ihm vermengten Hydrierungsprodukte entzogen durch Auskochen mit 1. 3×50 ccm Benzol, 2. 2×50 ccm Xyol, 3. 3×50 ccm Nitrobenzol.

Aus den Benzolauszügen krystallisierte nach entsprechendem Einengen Fraktion II, während aus der Mutterlauge noch 0,69 g von Fraktion I gewonnen wurde. Der Auszug mit Xylol lieferte beim Erkalten in geringer Menge ein Produkt, das sich beim Erhitzen ähnlich verhielt wie Fraktion III und mit dieser vereinigt wurde, während aus der Mutterlauge eine Substanz anfiel, die einen ähnlichen, unscharfen Schmelzpunkt aufwies wie Fraktion II (190—270°) und deshalb zu dieser gegeben wurde. Nitrobenzol hatte ein Verkettungsprodukt aufgenommen, das unscharf über 280° schmolz (Fraktion III).

Aus Fraktion I konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol–Alkohol perlmutterglänzende Blättchen gewonnen werden, die scharf bei 151° schmolzen. Sehr leicht

löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol auch in der Wärme. Es liegt 4,4'-Diphenyläthyl-diphenyl vor, womit auch die Mol.-Gew.Bestimmung übereinstimmt.

4,65 mg Subst. in 45,2 mg Borneol: $\Delta = 9{,}7°$.

$C_{28}H_{26}$ Ber. Mol.-Gew. 362 Gef. Mol.-Gew. 378

Fraktion II konnte trotz vielfacher Versuche (mit Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, Dichlorbenzol) nicht in reinen, einheitlichen Zustand übergeführt werden. Schließlich ergab sich ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt, das bei 240° zu schmelzen begann, bei 250° eine noch etwas trübe Schmelze bildete, die bei 273° klar war. Wenn auch die Substanz noch nicht ganz einheitlich war, auch noch Spuren von Bromid enthielt, so zeigte die Mol.-Gew.-Bestimmung doch, daß es sich hier um das Verkettungsprodukt von 3 Mol. Dibenzyl, das Terdibenzyl, handeln muß.

5,6 mg Subst. in 63,3 mg Borneol: $\Delta = 5{,}6°$.

$C_{42}H_{38}$ Ber. Mol.-Gew. 542 Gef. Mol.-Gew. 565

Fraktion III ließ sich in 2 Teile zerlegen, indem man sie aus *o*-Dichlorbenzol fraktioniert krystallisiert. Man löst die Substanz in siedendem Dichlorbenzol, stellt das Gefäß in ein siedendes Wasserbad und filtrierte den bei 100° sich abscheidenden Anteil ab, während man den restlichen Teil beim Abkühlen bzw. Einengen des Filtrats gewinnt. Durch mehrmaliges Wiederholen der Operation und schließlich nochmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurde gewonnen:

1. Eine leichter lösliche Fraktion (IIIa) in Blättchen, die bei 305° zu erweichen beginnt und bei 350° eine noch etwas trübe, rotbraune Schmelze bildet. Das noch schwache Bromreaktion gebende Produkt ist bei 100° ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, etwas schwerer in o-Dichlorbenzol und schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Solventien. Wegen der Unlöslichkeit in Campher und Borneol mußte auf die Bestimmung des Mol.-Gew. verzichtet werden, doch ist anzunehmen, daß in der Verbindung das Quater-dibenzyl vorliegt.

2. Die schwerer lösliche Fraktion (IIIb) erweicht gegen 340°, schmilzt unter gelindem Blasenwerfen über 365°, doch war die Schmelze bei 400° noch nicht ganz klar. Auch hier war infolge der Schwerlöslichkeit der mikrokrystallinen Substanz

die Bestimmung des Mol.-Gew. nicht möglich, doch dürfte sie vorwiegend das Quinqui-dibenzyl enthalten.

In der folgenden Tabelle ist das quantitative Ergebnis der Hydrierung des p,p'-Dibromdibenzyls zusammengestellt.

Schmp.	Verbindung	Mol.-Gew.		Ausbeute in % der berechneten
		Ber.	Gef.	
52°	Dibenzyl $C_{14}H_{14}$	182	—	17,8
151°	4,4'-Di-(phenyl-äthyl)-diphenyl $C_{28}H_{26}$	362	378	17,4
240—273° erweicht	p-Ter-dibenzyl $C_{42}H_{38}$	542	565	17,0
ab 305° erweicht	p-Quater-dibenzyl $C_{56}H_{50}$(?)	—	—	12,8
ab 365°	p-Quinqui-di-benzyl $C_{70}H_{62}$(?)	—	—	7,5

4,4'-Dibrombenzophenon

zeigte bei der Hydrierung ähnliches Verhalten wie die oben behandelten Dihalogenide.

5,39 g Dibrombenzophenon, 0,65 g Hydrazinhydrat, 10 g Katalysator, 300 ccm methanolische KOH (5%-ig). 2 Stunden bei 140° und 10 atü. Bromabspaltung: 97,4%.

Das Reaktionsgemisch (Katalysator und Verkettungsprodukt) wurde heiß abgesaugt, das beim Erkalten des Filtrats abgeschiedene Produkt (Fraktion I) isoliert und das Filtrat weitgehend eingeengt. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser versetzt und, nachdem das vorhandene Alkalibromid titrimetrisch bestimmt, ausgeäthert, darauf mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Äther behandelt. Der letztgenannte Ätherauszug, mit Chlorcalcium getrocknet, hinterließ beim Abdestillieren einen geringen Rückstand, der sich zum größten Teil in Ammoniak löste; er bestand demnach aus einer oder mehreren Carbonsäuren, die durch partielle Aufspaltung des Ketons in der alkalischen Hydrierungsflüssigkeit entstanden zu denken sind. Ihre geringe Menge ließ eine nähere Untersuchung nicht zu.

Der erste Ätherauszug (aus der alkalischen Flüssigkeit) gab beim Abdestillieren 1,1 g eines gelblichen, stickstofffreien Öles. Nachdem bei einem Vorversuch aus dem Öl eine bei 110°

schmelzende Substanz, die auf Dibenzhydroläther hindeutete, isoliert werden konnte, wurde das Öl zur Umwandlung in Benzhydrolacetat nach Nef[1]) mit Eisessig–Schwefelsäure in Benzhydrolacetat und durch Oxydation in Chromsäure–Eisessig in Benzophenon übergeführt. Aus der mit Wasser verd. Oxydationsflüssigkeit konnte mit Wasserdampf ein gelbes Öl übergetrieben werden, das mit Phenylhydrazin 0,67 g reines Benzophenon–Phenylhydrazon entsprechend 0,45 g Benzophenon lieferte.

Durch Auskochen des Katalysators mit 2 × 100 ccm Benzol wurde ein Produkt aufgenommen, das sich in der Löslichkeit sowie beim Erhitzen ähnlich verhielt wie Fraktion I und der bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene Rückstand. Die Produkte wurden deshalb vereinigt und der fraktionierten Krystallisation aus Benzol, dann aus Benzol–Alkohol unterzogen. Dabei konnten 40 mg eines schwerer löslichen Anteils (Schmp. 305—315°) abgetrennt werden, während 0,65 g 4,4′-Dibenzoyl-diphenyl (p-Dibenzophenon) vom Schmp. 214° sich ergaben.

Der Katalysator lieferte bei längerem Auskochen mit Nitrobenzol (3 × 75 ccm) einen Auszug, aus dem sich durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren aus Nitrobenzol 2 Verkettungsprodukte isolieren ließen, deren Schmelzpunkte zunächst sehr unscharf blieben. Es gelang jedoch, wenn auch mit erheblichen Verlusten, eine Reinigung durch Sublimation i. V. (bei 1 mm Hg) zu erreichen. Trotzdem enthielten die beiden Produkte, die in glänzenden Blättchen vom Schmp. 326—327° bzw. 287—294° sublimierten, noch Spuren von Brom; die Ketonnatur gab sich durch ihre Kondensationsfähigkeit mit Phenylhydrazin zu erkennen, und zwar fielen die Hydrazone in amorphen, gelben Flocken aus. Das Mol.-Gew. ließ sich bei den vorliegenden Hochmolekularen infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht feststellen.

Der Nitrobenzolauszug vom Katalysator hinterließ beim Abblasen des Lösungsmittels mit Wasserdampf einen öligen Rückstand, aus dem sich noch eine geringe Menge Dibenzophenon (vgl. oben) gewinnen ließ.

---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **298**, 234 (1897).

Der letzte Auszug des Katalysators mit 3×60 ccm Nitrobenzol enthielt nur eine geringe Menge einer grauen Masse, die sich über 400° zersetzte. Der letzte Katalysatorrückstand, aus dem Nitrobenzol nur noch Spuren organischer Substanz herauszulösen vermochte, bildet nach Entfernen des $CaCO_3$ ein dunkelgraues Produkt, das bis 450° noch nicht zum Schmelzen kam, beim Einbringen in den Kupferblock bei —440° dagegen unter Gasentwicklung in eine schwarze, breiige Masse überging.

Es ergaben sich bei der Hydrierung des Dibrombenzophenons also folgende Produkte:

Hydrierungsprodukt	Schmelzpunkt	Ausbeute in % der theoret.
Benzophenon isoliert als Phenylhydrazon	137°	16
p-Dibenzophenon	216°	24
Terbenzophenon (?)	326—327,5°	13
Quaterbenzophenon (?)	387—394°	11
Produkt, das sich zu zersetzen beginnt	gegen 400°	3
Produkt vom Zersetzungspunkt	440°	7

Anschr. d. Verf.: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Max Busch, Erlangen, Schillerstr. 17

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany